

N° D'ORDRE :
264

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

MARTHE DOMINÉ-BERGÈS

1^{re} THÈSE. — OBTENTION D'OXYDES PURS PAR ÉLECTROLYSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 mai 1949 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON.....	<i>Président.</i>
WYART	} <i>Examineurs</i>
CHAMPETIER....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1950

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **DOMINÉ.**

Prénoms : **Marthe, Françoise, Marie.**

Nom de jeune fille : **BERGÈS.**

Date de la soutenance : 20 mai 1949.

Numéro d'ordre : 264.

DOMINÉ-BERGÈS (Marthe). —

Obtention d'oxydes purs par électrolyse. *Paris*, Masson, 1950. In-8°, 48 p., 19 fig.

Th. Ing. Doc. Paris, 1949. N° 264.

DOMINÉ-BERGÈS (Marthe). —

Obtention d'oxydes purs par électrolyse. *Paris*, Masson, 1950. In-8°, 48 p., 19 fig.

Th. Ing. Doc. Paris, 1949. N° 264.

DOMINÉ-BERGÈS (Marthe). —

Obtention d'oxydes purs par électrolyse. *Paris*, Masson, 1950. In-8°, 48 p., 19 fig.

Th. Ing. Doc. Paris, 1949. N° 264.

DOMINÉ-BERGÈS (Marthe). —

Obtention d'oxydes purs par électrolyse. *Paris*, Masson, 1950. In-8°, 48 p., 19 fig.

Th. Ing. Doc. Paris, 1949. N° 264.

N° D'ORDRE : .

264

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

MARTHE DOMINÉ-BERGÈS

1^{re} THÈSE. — OBTENTION D'OXYDES PURS PAR ÉLECTROLYSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 mai 1949 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON..... *Président.*

WYART } *Examineurs.*
CHAMPETIER.... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1950

Doyen..... M. A. CHATELET

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	T Botanique.	CHAUDRON.....	T Chimie appliquée.
G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	WYART.....	T Minéralogie.
A. DENJOY	T Théorie des fonctions, et Topologie.	TEISSIER.....	T Zoologie.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et Géologie dynamique.	MANGENOT.....	T Biologie végétale.
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique.	P. AUGER.....	T Physique quantique et relativité.
Robert LÉVY.....	T Physiologie comparée.	MONNIER	Physiologie générale.
Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.	PIVÉTEAU.....	T Géologie.
Ch. JACOB	T Géologie.	ROCARD.....	T Physique.
P. PASCAL.....	T Chimie générale.	H. CANTAN.....	Calcul différentiel.
M. FRÉCHET.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	SCHAEFFER.....	T Physiologie des fonctions.
Mme RAMART-LUCAS.	T Chimie organique.	LAFFITTE.....	Chimie (P. C. B.).
F. COCH	T Mécanique physique et expérimentale.	FAVART.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
PAUTHENIER.....	T Electrotechnique générale.	COULOMB	T Physique du Globe.
DE BROGLIE.....	T Théories physiques.	M ^{lle} COUSIN	T Biologie animale (P.C.B.).
JOB.....	T Chimie générale.	A. CHRÉTIEN.....	Chimie (P.C.B.).
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.	P. DRACH	Zoologie.
COMBES.....	T Physiologie végétale.	KASTLER	Physique.
GARNIER.....	T Géométrie supérieure.	CHATELET.....	T Arithmétique et théorie des nombres.
PÉRÈS.....	T Mécanique rationnelle.	EPHRUSSI.....	T Génétique.
HACKSPILL.....	T Chimie minérale.	WURMSER.....	T Biologie physico-chimique.
LAUGIER	T Physiologie générale.	BAUER.....	T Chimie-physique.
TOUSSAINT.....	T Technique aéronautique.	RIVIERE.....	Géologie (P. C. B.).
M. CURIE.....	T Physique (P. C. B.).	GAUTHERET.....	Biologie Végétale (P.C.B.).
G. RIHAUD	T Hautes températures.	LUCAS.....	Physique.
CHAZY	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	MAX MORAND.....	Physique.
CROZE	T Physique théorique et Physique céleste.	ARNULF.....	Optique appliquée.
DUPONT.....	T Théories chimiques.	A. THOMAS.....	Evolution des êtres organisés.
VALIRON	T Calcul différentiel et calcul intégral.	SOLEILLE.....	Physique.
BARRAHÉ	T Géologie structurale et géologie appliquée.	FORTIER.....	Mécanique expérimentale des fluides.
VAVON.....	T Analyse et mesures chimiques.	DANJON.....	Astronomie.
G. DARMOIS	T Mathématiques générales.	FROMAGEOT.....	Chimie Biologique.
Jacques BOURCART.	Géographie physique et Géologie dynamique.	LAPORTE.....	Physique générale et Radioactivité.
AUBEL	T Chimie biologique.	JANET	Mathématiques générales.
M ^{me} JOLIOU-CURIE.	T Physique générale et Radio-activité.	PETIT.....	T Biologie maritime.
PLANTEFOL.....	T Botanique.	QUENEY.....	T Météorologie et dynamique atmosphérique.
CABANNES.....	T Recherches physiques	GALLIEN.....	Biologie animale (P.C.B.).
GRASSÉ.....	T Evolution des êtres organisés.	EICHORN	Biologie végétale (P.C.B.).
PRÉVOST.....	T Chimie organique.	DE CUGNAC.....	Biologie végétale (P.C.B.).
BOULIGAND.....	T Application de l'analyse à la géométrie.	LAVAL.....	Physique (P.C.B.).
		M ^{lle} CAUCHOIS.....	Chimie-Physique.
		THELLIER.....	Physique du Globe.
		AUDUBERT.....	Electrochimie.
		L'HERITIER.....	Génétique.
		GRIVET.....	T Radioélectricité.
		PONCIN	Mécanique des fluides.
		THRY	T Mécanique appliquée.
		DUBREIL.....	Mathématiques générales.
		QUELET.....	Chimie (P. C. B.).
		JUNG.....	Géologie.

Secrétaire..... CH. MONIER

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MON MARI

A MONSIEUR PIERRE JOLIBOIS

Membre de l'Institut

Professeur à l'École Nationale Supérieure des Mines.

Témoignage de respectueuse reconnaissance.

OBTENTION D'OXYDES PURS PAR ÉLECTROLYSE

Par MARTHE DOMINÉ-BERGÈS

I. — INTRODUCTION

A. — LE PROBLÈME DES OXYDES PURS

L'obtention d'oxydes purs à l'état hydraté comporte des difficultés que l'on retrouve dans presque tous les cas.

D'une façon générale, ces hydroxydes peuvent être précipités facilement à partir des sels correspondants. Mais, comme ils sont imprégnés des réactifs présents dans le liquide de précipitation, il faut les laver jusqu'à une purification qui n'est pas toujours complète facilement.

Il y a donc un problème général d'obtention d'hydroxydes purs ; ce qui nous a amenée à appliquer une méthode nouvelle à cette préparation qui apparaît cependant comme classique.

Nous rappellerons tout d'abord les principales façons de précipiter un hydroxyde en solution aqueuse.

Dans la plupart des cas, le précipité se présente comme un gel ou tout au moins comme un produit amorphe. Si l'on veut arriver à un produit cristallisé, cela nécessite presque toujours des opérations supplémentaires, souvent beaucoup plus compliquées.

Ensuite nous indiquerons quels inconvénients présentent ces modes de préparation et les difficultés pour aboutir à un produit tout à fait pur.

1. MÉTHODES GÉNÉRALEMENT EMPLOYÉES. — a) *Précipitation à partir d'un sel de métal* — La précipitation d'un sel de métal par la soude, la potasse ou l'ammoniaque est une méthode générale.

La quantité d'alcali ajoutée dépend du pH nécessaire à la précipitation et qui varie avec chaque hydroxyde.

La réaction a lieu à froid ou à chaud.

D'autres réactifs précipitent l'hydroxyde à partir d'un sel :

l'hydrogène sulfuré ou le sulfure d'ammonium. On obtient dans ce cas la précipitation par hydrolyse. Exemple : alumine ;

les carbonates alcalins : glucine ;

des réactifs organiques comme les méthyl et éthylamines : hydroxyde de chrome.

A côté de ces réactifs liquides, l'usage de gaz barbotant dans la solution à précipiter a été envisagé. Par exemple, l'anhydride carbonique précipitant l'alumine ; ou bien le gaz ammoniac dans la méthode imaginée par Trombe (1) : NH_3 est entraînée par un gaz inerte, oxydant ou réducteur qui la dilue et la précipitation a lieu au pH exactement voulu. Cette méthode a été employée pour les terres rares.

b) *Précipitation à partir du métal par un alcali.* — Cette méthode convient à plusieurs hydroxydes. On place une lame de métal dans une solution alcaline en présence, le plus souvent, d'un autre métal (fer). L'alcali attaque le métal pour former la base correspondante qui se dépose dans le récipient.

Les hydroxydes de zinc et de cadmium peuvent être préparés ainsi.

c) *Electrolyse de sels du métal dans diverses conditions.* — Pour obtenir le précipité d'hydroxyde désiré on a eu parfois recours au courant électrique. Les conditions sont variées, nous citerons :

électrolyse du chlorure de cadmium avec anode de cadmium et cathode de plomb (2) ;

électrolyse d'une solution d'alun (3) ;

électrolyse de sulfate de cuivre alcalin avec électrodes de cuivre (4) ;

électrolyse d'un sel de plomb alcalin avec anode en plomb (5) ;

électrolyse de chromate en vue d'obtenir de l'hydroxyde chromique (6).

d) *Précipitation à partir des solutions alcalines de sels.* — Ce procédé a été cité en dernier comme étant celui qui, d'une façon très générale, fournit les meilleurs résultats : le précipité est moins gélatineux, quelquefois même on réalise sa cristallisation ; donc, il est plus facile à laver et sera obtenu plus commodément à l'état pur.

Le précipité d'hydroxyde est obtenu à partir du sel par un alcali et est ensuite redissous dans un excès. Il faut naturellement que l'hydroxyde possède cette propriété, la méthode ne pourrait convenir pour les hydroxydes de cadmium ou zirconium par exemple.

La solution obtenue reprécipite l'hydroxyde soit à l'ébullition, soit par refroidissement.

Cette solution est constituée par un sel alcalin de l'acide faible que peut former le métal considéré : aluminates, plombates, zincates, glucinates...

Il existe encore d'autres manières de préparer les hydroxydes métalliques, mais moins générales et concernant seulement un métal.

Nous allons exposer les critiques à faire à ces méthodes.

2. INCONVÉNIENTS ET DIFFICULTÉS DES MÉTHODES DÉCRITES. — Les précipités d'hydroxydes se présentent souvent sous forme de gels. Ils absorbent très fortement les liquides en présence desquels ils se trouvent. Il faut les débarrasser des ions qui proviennent du réactif de précipitation et de l'acide auquel était combiné primitivement le métal. Ceci nécessite des lavages très longs et souvent le résultat n'est pas entièrement satisfaisant : il reste des traces de réactifs. Tel est le cas de l'hydroxyde de cuivre précipité par un alcali ; les auteurs disent qu'il est impossible d'éliminer tout l'alcali. De même, la glucine est très absorbante et, par suite, les impuretés qu'elle contient sont difficiles à éliminer.

En outre, certains hydroxydes sont peptisés par un lavage trop prolongé, ainsi l'alumine et la thorine.

Autre inconvénient d'une précipitation par les bases alcalines : possibilité d'une formation de sels basiques qui précipitent avec la base elle-même.

D'une façon analogue, la précipitation par l'ammoniaque peut donner des complexes gênants.

Les procédés électrolytiques comportent l'emploi de milieux le plus souvent basiques et toujours des ions étrangers sont en présence du précipité qui les absorbera et devra en être débarrassé par lavage.

Comme nous le signalions en parlant de cette méthode, la précipitation de l'hydroxyde à partir de sa solution dans un excès d'alcali donne relativement de meilleurs résultats avec un produit souvent moins absorbant et qui permet une élimination plus complète des impuretés. Cependant il faut encore le laver très soigneusement.

Devant ces longueurs et ces difficultés on peut penser que l'étude d'une méthode nouvelle et simple de précipitation en milieu aqueux des hydroxydes purs n'était pas sans intérêt.

Une description succincte de la méthode a déjà été donnée (7). Elle va être plus longuement décrite dans ces pages et les observations faites sur les produits purs obtenus grâce à elle seront reproduites.

B. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE EMPLOYÉE

Notre travail se rattache, en ce qui concerne la méthode employée, à l'ensemble des travaux de M. Jolibois et de ses élèves sur l'électrolyse.

Il en résulte une nouvelle conception qui, tout en étant fondée sur les hypothèses classiques, n'aboutit pas aux conclusions habituellement admises et permet d'expliquer divers phénomènes observés dans les électrolyses.

Nous rappelons les deux grandes hypothèses classiques :

1^{re} théorie d'Arrhenius ou dissociation des ions de l'électrolyte antérieurement au passage du courant ;

2° hydratation des ions qui fixeraient autour d'eux un certain nombre de molécules d'eau attirées suivant les lois de Coulomb (8).

C'est le processus de décharge des ions de l'électrolyte qui diffère, pour M. Jolibois, de celui admis dans la théorie classique.

En effet, prenons pour exemple l'électrolyse d'un sel, soit le sulfate de cuivre en solution diluée, dans des conditions particulières : courant continu et haute tension ; l'ion Cu^{++} est entouré de molécules d'eau orientées de telle sorte que les ions OH^- soient dans la position

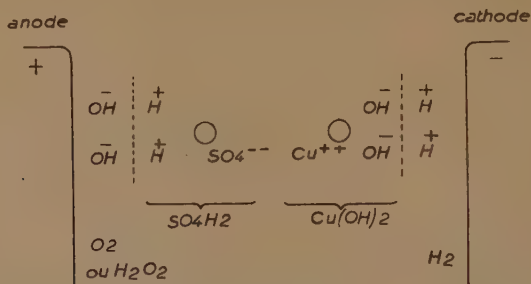


Fig. 1. — Décharge aux électrodes d'un anion et d'un cation.

de la figure 1 (9) ; lorsque l'ion Cu^{++} s'approche tout près de la cathode les molécules d'eau se dissocient sous l'action du champ électrique en formant les ions H^+ et OH^- .

Les ions H^+ se déchargent au contact de la cathode en donnant un dégagement d'hydrogène atomique. Quant aux ions OH^- , ils se combinent aussitôt à l'ion Cu^{++} pour former l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ceci en solution diluée.

D'autre part, les ions SO_4^{--} se dirigent vers l'anode, entourés de molécules d'eau. Celles-ci se dissocient sous l'action du champ électrique. Les ions OH^- se déchargent au contact de l'anode en donnant, soit de l'eau oxygénée, soit de l'eau et de l'oxygène qui se dégage. Les ions H^+ se combinent aux ions SO_4^{--} en vue de donner l'acide SO_4H_2 .

La réaction primaire dans l'électrolyse d'un sel ne serait donc plus, comme dans la théorie classique, le dépôt métallique à la cathode. Au contraire, il se formerait :

- à l'anode, de l'oxygène, de l'eau ou de l'eau oxygénée et un acide ;
- à la cathode, de l'hydrogène et un oxyde basique.

S'il y a formation de métal dans certaines conditions ou pour certains métaux, ce phénomène résulterait de la réaction de l'hydrogène naissant atomique sur l'oxyde préalablement formé et, par conséquent, serait une réaction secondaire (10) (11).

L'étude du mécanisme de nos électrolyses apparaît comme une nouvelle preuve à l'appui des idées de M. Jolibois.

Nous avons, en effet, obtenu par passage du courant un précipité d'hydroxyde seul, sans dépôt métallique, dans le cas du nickel ou du chrome, par exemple, qui ne réagissent absolument pas sur l'eau.

Le cas des métaux alcalins ou du magnésium ne serait évidemment pas probant.

Pour les métaux cités, l'état métallique n'a pu être l'intermédiaire entre l'ion de la solution et l'hydroxyde précipité. Par conséquent, nous devons admettre la formation initiale de ce précipité.

Nos recherches sont la suite de celles réalisées par M. Jolibois et ses élèves (12) (13) (14).

Les solutions salines ont été soumises au courant électrique continu, fourni sous haute tension. Ce sont ces conditions qui ont été employées par M. Jolibois et grâce auxquelles il a pu observer les phénomènes qui l'ont conduit à sa théorie.

EXPÉRIENCE PRÉLIMINAIRE

L'électrolyse des solutions salines, au moyen d'électrodes d'eau distillée, réalisée par M. Jolibois permet la séparation en oxydes basique et acide (15) et représente la première réalisation, quoiqu'un peu différente, du dispositif employé au cours de notre étude.

Les vases contenant l'électrolyte sont de forme particulière, choisie après quelques essais. On les remplit presque totalement d'eau pure et on introduit la solution saline en un point convenable de l'appareil avec précaution, de manière à éviter la diffusion dans l'eau pure.

Cette disposition nous a été suggérée par une expérience, faite tout au commencement de nos travaux ; elle est très simple, mais donne déjà des indications sur le régime électrique, le temps et la possibilité d'obtenir certains résultats.

Le vase à électrolyse comprend deux portions distinctes : un tube en U de large section et un siphon à robinet de verre prolongé par un tube en U de plus fine section.

Nous avons choisi pour notre expérience préliminaire du picrate de potassium, jaune vif.

L'anion correspondant donne l'acide picrique fortement coloré en jaune, quant au cation il donne la potasse incolore.

C'est d'après l'exemple de M. Jacques Clérin que nous avons fait cet essai ; au cours de ses recherches sur la vitesse des ions électrolytiques, il a employé une solution d'acide picrique pour obtenir une couche d'eau à la cathode par cataphorèse ; l'expérience mettait en évidence le déplacement des ions du fait de la coloration jaune de l'acide (13).

Nous décrivons cet essai avec détails car il est la preuve visible de l'évolution de l'électrolyte avec le passage du courant dans les conditions où nous nous sommes placée.

Dans le tube en U, le picrate solide et pesé fut introduit et le reste de l'appareil rempli d'eau distillée avec amorçage du siphon.

A chaque extrémité de l'appareil plongeait une électrode de platine. Du côté de la cathode, soit du côté du tube en U de grosse section, le liquide était très jaune, le reste de l'appareil étant rempli de liquide incolore.

Le courant commença de passer dans le circuit, très résistant à cause de l'eau pure, sous une grande tension : 1 600 volts environ, et avec une intensité de 2 milliampères.

Au fur et à mesure que s'avavançait l'opération la colonne anodique jaunissait fortement, tandis que la colonne cathodique se décolorait.

La partie centrale, correspondant au siphon, était devenue incolore.

Pendant ce temps, l'intensité après avoir augmenté baissait, à cause de la résistance de cette partie centrale d'eau pure qui était aussi, pour cette raison, la plus chaude.

Enfin, au bout de 36 heures de passage du courant électrique, pour une quantité de 20 mg. de picrate, toute coloration avait disparu du côté de la cathode ; le côté de l'anode, par contre, était devenu très jaune. Ces deux extrémités de la colonne liquide étaient, par ailleurs, parfaitement froides tandis que la partie centrale était très chaude.

Ceci met bien en évidence l'existence des trois compartiments existant après électrolyse (16).

Les ions acides ont tous été entraînés à l'anode où ils se sont accumulés en acide hydraté.

Les ions basiques sont restés à la cathode pour y former une solution de la base.

Entre ces deux colonnes bonnes conductrices et, par conséquent, peu chauffées par le passage du courant, se constitue une troisième partie d'eau pure résistante d'où les ions sont exclus.

APPLICATION PARTICULIÈRE

Cette expérience nous a conduite à en envisager une autre où la solution à électrolyser serait introduite à un des pôles, l'autre pôle plongeant dans l'eau pure, ceci comme précédemment.

On retiendrait, pour l'examiner, le produit formé à ce dernier pôle, qui serait né dans l'eau pure et par conséquent absolument pur, selon toute vraisemblance, puisque l'ion antagoniste du sel reste totalement retenu au pôle correspondant.

Suivant la nature du sel électrolysé, trois cas sont à envisager :

1° Sel ordinaire et normal d'un acide tel que l'acide sulfurique ou l'acide nitrique : il y a formation à la cathode d'un oxyde basique presque toujours hydraté se pré-entant en solution (alcalins) ou sous forme d'un précipité (alcalino-terreux et métaux lourds).

2° Sel alcalin d'acide faible provenant de l'hydratation d'oxydes de métaux à plusieurs valences, par exemple, acides tungstique et vanadique : il y a formation à l'anode d'un oxyde acide qui peut y précipiter.

3° Cas des oxydes amphotères donnant aussi bien des sels normaux avec les acides forts que des sels alcalins d'acide faible ; on peut obtenir ainsi le même hydroxyde soit à l'anode, soit à la cathode, suivant le genre du composé électrolysé.

Cas des hydroxydes réduits à l'état métallique. — Certains hydroxydes apparaissent à la cathode mélangés au métal correspondant. On peut admettre, dans ce cas, que ces hydroxydes ont été réduits, en partie, dès leur formation, par l'hydrogène naissant en même temps qu'eux à la cathode.

Quelquefois même, la durée d'existence de l'oxyde est très courte et il est pratiquement invisible, c'est particulièrement le cas du mercure.

Une expérience entrant dans cette catégorie est très caractéristique ; c'est celle de l'électrolyse du nitrate d'argent où l'on voit nettement autour de la cathode — plongée dans l'eau pure et choisie très courte — une sorte de précipité très léger qui flotte ; il est indiscutablement brun et une partie recueillie se dissout totalement dans l'acide acétique, ce qui prouve sa qualité d'oxyde ; ensuite seulement, mais au bout de peu de temps d'ailleurs, apparaissent de curieuses arborescences noires qui, en grossissant, deviennent gris argent et sont du métal.

POSSIBILITÉS DE LA MÉTHODE EMPLOYÉE

Si nous considérons seulement le cas du précipité d'oxyde hydraté, nous voyons que l'intérêt de telles préparations est d'être réalisées dans l'eau pure. Dans beaucoup de produits obtenus au moyen d'un réactif chimique, on ne peut éliminer les ions étrangers inclus dans le précipité qu'au prix de longs lavages, on n'y arrive même souvent qu'assez incomplètement comme dans le cas de l'alumine, des hydroxydes ferrique ou de nickel, par exemple.

Les corps que nous avons obtenus ainsi extrêmement purs ont été soumis à diverses études. En particulier, nous avons envisagé le point de vue de leur structure et de leur comportement thermique.

L'intérêt que présentaient nos corps en étant chimiquement purs a été souvent augmenté du fait que nous les avons obtenus cristallisés dans des conditions différentes de celles où on les obtient d'ordinaire sous cette forme.

D'autre part les études faites précédemment sur eux étaient en général plutôt anciennes et demandaient à être renouvelées avec des techniques plus récentes.

L'ensemble de ces observations est rassemblé ici dans le cadre du plan suivant :

1^o Préparation des produits purs :

A. — Appareillage.

B. — Marche d'une expérience.

C. — Récolte, séchage et analyse des produits,

D. — Cas des expériences quantitatives.

2^o Etude des produits :

A. — Méthodes utilisées.

B. — Résultats.

Enfin nous tirerons quelques conclusions de cet ensemble dans une troisième et dernière partie.

Ces recherches ont été poursuivies au Laboratoire de Chimie de l'Ecole des Mines.

Je prie M. l'Inspecteur général Friedel, Directeur de l'Ecole, d'accepter mes remerciements pour l'intérêt qu'il veut bien porter à l'activité du Laboratoire.

M. le Professeur Pierre Jolibois, Membre de l'Institut, m'a guidée au long de ce travail avec une grande bienveillance ; je le prie de croire à ma sincère et respectueuse gratitude.

J'adresse l'expression de ma profonde reconnaissance à M. André Boullé, Chef de travaux à l'Ecole des Mines, pour l'aide amicale qu'il m'a apportée.

L'atmosphère du Laboratoire contribua à me faciliter la tâche ; je regrette de ne pouvoir citer tous ses membres : je remercierai particulièrement : M. Albert Nicol, Chef de travaux à l'Ecole des Mines, pour les conseils et les encouragements qu'il m'a donnés ; M. Robert Jary, Ingénieur civil des Mines, d'avoir si aimablement mis sa compétence à mon service dans l'emploi des rayons X ; et M. René Chazot dont la collaboration technique m'a été si souvent précieuse.

II. — PRÉPARATION DES PRODUITS PURS

A. — APPAREILLAGE DE L'ÉLECTROLYSE

L'ensemble de notre montage électrique se compose d'une part, d'un générateur de courant continu haute tension, d'autre part, d'un vase à électrolyse.

1^o LE GÉNÉRATEUR DE COURANT CONTINU. — Le courant utilisé est, nous l'avons déjà signalé, du continu fourni sous haute tension.

Le courant du secteur (110 volts) passe successivement : dans un alter-

nostat Ferrix à réglage manuel grâce auquel on peut obtenir toutes les tensions de 0 à 150 volts, puis dans un transformateur à haute tension (fig. 2).

A la sortie du transformateur le courant alternatif sous haute tension est redressé dans une valve kénotron.

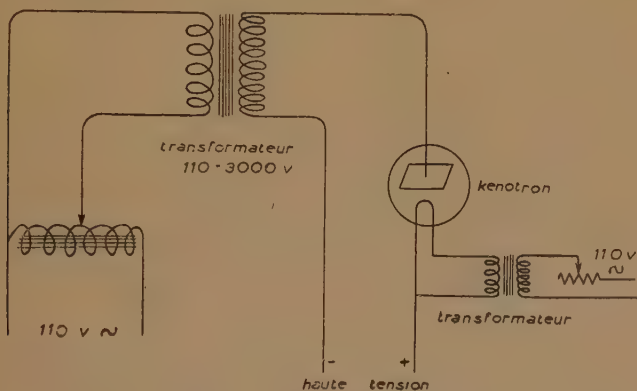


Fig. 2. — Générateur de courant continu sous haute tension.

Le filament du kénotron est chauffé sous 6 volts par un circuit secondaire composé d'un transformateur et d'un rhéostat.

Le pôle positif correspond au filament du kénotron, quant au pôle négatif, il est pris au point milieu du transformateur élévateur de tension.

L'appareillage est complété par des appareils de mesure : ampèremètre et voltmètre.

Le courant ainsi obtenu et contrôlé passe par l'intermédiaire des électrodes à travers la solution contenue dans notre vase à électrolyse que nous allons maintenant décrire.

2° LE VASE A ÉLECTROLYSE. — Ce vase dont la forme a été arrêtée après plusieurs essais d'autres tubes est, en bref, composé de deux tubes en U reliés par un siphon qui leur est soudé. Le tout ne forme donc qu'une seule pièce (fig. 3).

Une des parties en U du tube est plus large, c'est celle où l'on recueillera le produit formé ; sa section plus large lui permet de laisser passer un courant d'intensité assez élevée sans risquer un trop grand échauffement. A cet endroit, en effet, l'électrolyte est de l'eau pure.

La deuxième partie en U du tube est sensiblement de section plus faible car c'est là qu'on introduit la solution conductrice et c'est aussi à cet endroit que s'accumulera, au cours de l'opération, l'acide très conducteur ou l'alcali également bon conducteur.

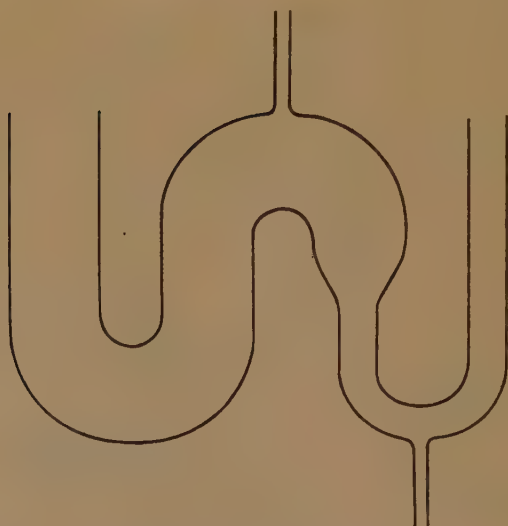


Fig. 3. — Vase à électrolyse.

Le tube porte deux fines tubulures destinées au remplissage et au vidage de l'appareil, par l'intermédiaire de tuyaux en caoutchouc obturés à volonté par une pince.

L'appareil est utilisé de deux façons suivant le but poursuivi :

1° *Cas d'une expérience quantitative* : on introduit au pôle convenable une quantité connue du produit à électrolyser.

2° *Cas d'une expérience qualitative* : il s'agit simplement d'obtenir une grande quantité de produit pour l'étudier ; on adjoint au vase décrit un réservoir où se trouve la solution à électrolyser. Celle-ci est introduite dans le vase peu à peu au cours de l'opération par l'intermédiaire du tuyau en caoutchouc que porte la tubulure inférieure.

Le volume approximatif de ce vase est 200 cm^3 .

3° **LES ÉLECTRODES.** — Une électrode est constituée par un fil de platine fin porté par un tube en verre contenant du mercure (fig. 4).

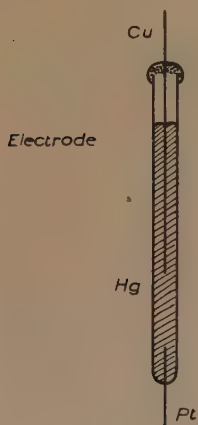


Fig. 4. — Electrode.

4° **LES CONDITIONS ÉLECTRIQUES DES EXPÉRIENCES.** — Les conditions électriques varient avec l'électrolyte considéré et la période de l'électrolyse.

- a) *Tension* : quelques centaines de volts, soit de 200 à 2 000.
- b) *Intensité* : quelques milliampères, au plus 25 ou 30.
- c) *Durée des expériences* : assez variable, en général de l'ordre de quelques jours, parfois jusqu'à 30 pour obtenir 100-200 mg. de produit.

B. — EXPÉRIENCE TYPE

Nous allons décrire l'*électrolyse du sulfate de magnésium* en solution normale. Cet essai sera décrit de façon détaillée de manière à n'avoir pas à répéter les détails opératoires pour chaque sel électrolysé.

1° DISPOSITIF DE L'EXPÉRIENCE. — Pour remplir le vase, il faut d'abord y verser de l'eau distillée, la tubulure inférieure étant fermée et la supérieure ouverte; on aspire par la tubulure supérieure pour remplir entièrement le siphon et chacune des branches verticales jusqu'à 1 ou 2 cm. du bord.

La pince supérieure est alors fermée et la solution à électrolyser introduite du côté de la petite section en prenant soin que la solution reste en deçà de la partie où le tube change de section, ceci pour éviter les courants de convection produits par l'échauffement dû au passage du courant électrique. Ces courants de convection pourraient entraîner la solution du côté où l'on ne veut avoir que de l'eau pure. L'eau distillée, dans ce cas particulier, a bouilli pour éviter la carbonatation.

L'anode plonge dans le tube le plus mince et la cathode dans celui de large section pour que le précipité s'y dépose commodément et y soit recueilli plus facilement.

Nous avons ajouté la solution de sulfate de magnésium du côté anodique.

Seuls, les ions magnésium ont accès au compartiment cathodique, et, au contact de la cathode, la magnésie hydratée précipite absolument pure dans l'eau.

2° DÉROULEMENT DE L'EXPÉRIENCE. — Le précipité se présente d'abord sous l'aspect de cristaux transparents et allongés qui tombent sous la cathode, ensuite l'aspect cristallin disparaît pour céder la place à un précipité plus blanc et compact qui s'agglomère sur la cathode en une masse assez importante et bien fixée au platine. En effet, nous avons pu, au cours d'une expérience, détacher la cathode, la transporter et la photographier sans que la moindre partie du dépôt se détache.

Nous avons constaté aussi que ce dépôt était très dur et d'aspect sec.

La durée des expériences, qui varie naturellement suivant la quantité de solution saline introduite est, pour 20 cm³ de solution normale, de l'ordre de 8 jours en marche continue. L'intensité subit des variations analogues à celles que nous avons décrites précédemment dans l'expérience du picrate avec une croissance, puis une décroissance. Il a

été nécessaire de surveiller cette intensité pour éviter un trop grand échauffement de l'électrolyte provoqué par une forte densité de courant. On doit en outre maintenir le niveau liquide dans la partie contenant l'eau pure où le niveau baisse puisqu'une partie de l'eau se dissocie en ions qui produisent un dégagement gazeux.

3^o RÉCOLTE DU PRÉCIPITÉ. — Lorsque l'intensité a décréu, on vide le compartiment anodique et on vérifie que celui-ci ne contient plus de magnésium, ensuite on remplit tout le tube d'eau, produisant ainsi une sorte de lavage électrolytique du précipité par passage du courant d'une demi-heure à une heure.

Le précipité est recueilli à ce moment, le compartiment est rincé très soigneusement et les eaux de lavage jointes au précipité et à la première eau qui le contient.

Dans le cas du magnésium, certaines expériences n'ont pu être quantitatives, car des cristaux d'aspect pyramidal se sont collés aux parois du tube et sont très difficiles à enlever sans perte.

Ce cas ne s'est présenté que deux fois sur une douzaine d'essais.

L'expérience ainsi conduite pour le sulfate de magnésium a été reproduite de la même manière pour tous les sels des métaux étudiés.

Cas d'un oxyde acide. — Dans le cas où l'oxyde acide nous intéressait et où nous avons électrolysé un sel alcalin de cet acide, l'anode plonge alors du côté du tube de large section, ce qui nous a permis d'y recueillir le précipité formé absolument comme lorsqu'il s'agit d'un hydroxyde basique.

C. — TRAITEMENT PRÉLIMINAIRE DES PRODUITS RECUEILLIS

Le produit obtenu à l'une ou l'autre électrode doit être ensuite examiné par divers moyens.

Le produit précipité, à la cathode par exemple, est entraîné avec la solution contenue dans le compartiment cathodique et de l'eau de rinçage. Il est lavé plusieurs fois à l'eau distillée froide tandis qu'on l'essore sur un creuset de verre fritté.

Séchage. — Le produit est mis en dessiccateur à anhydride phosphorique : d'abord dessiccateur ordinaire, puis à vide de la trompe à eau.

Le produit est laissé dans ce vide à froid jusqu'à poids constant.

Vérification de pureté. — Elle a porté dans toutes les expériences sur le produit lui-même et aussi sur le liquide au sein duquel il se forme. Par exemple : l'hydroxyde de nickel a été remis en solution chlorhydrique et dosé par la diméthylglyoxime, dosage qui a montré que le produit obtenu était effectivement de l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

En même temps, la solution surnageant le précipité était soumise à l'action du chlorure de baryum après concentration, ceci afin d'y précipiter, le cas échéant, l'ion sulfurique.

L'absence de cet ion dans le compartiment cathodique tendait à prouver qu'il n'en était pas apparu lors de l'électrolyse dans cette partie remplie d'eau pure. Par suite, la pureté du produit paraît garantie rien que par cette vérification.

Pour chaque produit, les dosages classiques employés seront indiqués.

D. — EXPÉRIENCES QUANTITATIVES

1^o VOLUMÉTRIE. — La décoloration totale du compartiment cathodique dans l'expérience précédemment décrite du picrate prouvait déjà que l'électrolyse était complète, puisque l'ion picrique colore ses solutions même en quantités extrêmement faibles.

Nous avons cependant voulu vérifier précisément ce fait. L'ion K^+ a été de nouveau choisi ; en effet, la base correspondante est soluble, facile à titrer ; le sel électrolysé a été le sulfate de potassium ce qui nous permettait de doser également l'anion facilement.

Nous avons pris à peu près l'équivalent électrolytique de sulfate, soit la même quantité d'ion potassium que dans le cas du picrate.

Nous pouvions ainsi prévoir approximativement le temps que durerait l'opération. Il était préférable de le choisir assez court et d'obtenir une solution de potasse peu concentrée pour éviter la carbonatation par l'anhydride carbonique de l'air.

La solution de sulfate de potassium a été introduite à la cathode dans l'appareil contenant de l'eau pure bouillie.

Nous avons conduit l'expérience en évitant un grand échauffement du tube, soit en maintenant une puissance de 4 watts environ.

Pour l'intensité on a observé une variation analogue à celle de l'expérience précédente : étant, au début, de 0,2 milliampère, sous une tension de 2 000 volts, elle croît jusqu'à 10 milliampères sous 400 volts. A cette époque, tout l'appareil est rempli de solution par la migration des ions acides SO_4^{--} vers l'anode.

Ensuite, l'intensité décroît pour atteindre une valeur de moins de 0,5 milliampère. Lorsque cette valeur de l'intensité a été observée, la partie centrale du tube était très chaude ; le temps pendant lequel s'était poursuivie l'électrolyse correspondait à celui qui avait été nécessaire à électrolyser le picrate de potassium.

Les deux colonnes liquides, anodique et cathodique, purent alors être recueillies séparément pour nous assurer que l'électrolyse était totale.

Pour cela, on ouvre le robinet supérieur, doucement, ce qui a pour effet de couper la colonne liquide en son milieu, dans la partie eau pure ; ensuite le robinet inférieur (côté anode) est ouvert au-dessus d'un bécher,

le liquide s'écoule ; cette portion de tube est alors rincée plusieurs fois en ne fai-ant remonter l'eau versée que jusqu'à la courbure du siphon.

La fraction obtenue était donc constituée par la colonne liquide anodique, additionnée d'une partie de la colonne centrale d'eau pure et des eaux de lavage.

Le reste du liquide, partie cathodique, a été versé dans un deuxième bēcher, accompagné d'eaux de rinçages plusieurs fois répétés.

Nous avons dosé chacune des parties recueillies en présence d'hélianthine et respectivement, par l'acide sulfurique et la soude ; nos résultats ont été très proches de la théorie, puisque les écarts étaient de 1 o/o avec celle-ci, et probablement dus à la manipulation un peu délicate.

L'expérience renouvelée a permis d'obtenir des résultats analogues.

Solution N/10 de SO_4H_2 introduite	SO_4H_2 N/10 dosage cathodique	KOH N/10 dosage anodique
7,5 cm ³	7,45 cm ³	7,40 cm ³
15 »	14,95 »	14,95 »
15 »	15 »	14,90 »

2° GRAVIMÉTRIE. — Si au lieu de prendre un cation dont la base est soluble comme le potassium, nous nous adressons à un cation dont l'hydroxyde basique correspondant est insoluble dans l'eau, nous pourr-ons faire une vérification gravimétrique.

Une de nos premières vérifications a porté sur l'hydroxyde de nickel : le sulfate de nickel a été électrolysé dans le même appareil que celui du sulfate de potassium et le précipité recueilli dans la partie large, employée comme compartiment cathodique. La solution à électrolyser a été introduite du côté de l'anode.

A la fin de l'expérience, conduite comme précédemment, nous avons commencé par éliminer le compartiment anodique, en ouvrant successivement les deux robinets supérieur et inférieur. Le compartiment cathodique, solution surnageante et précipité, a été tout entier recueilli dans un bēcher après un rinçage soigné du tube.

Nous avons conservé ce précipité jusqu'à poids constant dans le vide en présence d'anhydride phosphorique, puis nous l'avons séché également à poids constant à l'étuve maintenue à 96° (14). On a, alors, suivant la théorie : $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et les poids obtenus lors de nos expériences concordaient avec la quantité de solution à électrolyser. La calcination du précipité sec a bien donné la perte théorique d'eau pour passer de l'hydroxyde à l'oxyde NiO . Un dosage de cet oxyde nous a fourni ensuite une preuve de sa pureté.

D'autres précipités nous ont servi à vérifier le caractère quantitatif de nos expériences.

Ce sont ceux de glucine et de magnésie.

Pour la magnésie, nous avons eu recours à une méthode mixte et à une double vérification ; c'est-à-dire que le précipité recueilli à la cathode et convenablement séché a fait l'objet d'une pesée tandis que la solution sulfurique de l'anode était dosée volumétriquement.

Autres essais. — Nous avons commencé par faire une première série d'expériences dans lesquelles la liqueur à électrolyser était introduite du côté cathodique : les ions magnésium sont alors précipités en magnésie hydratée au sein de la solution de sulfate ; c'est un passage convenablement long du courant qui entraîne les ions SO_4^- jusqu'à l'anode.

Nous avons fait la preuve de cette complète élimination en obtenant une réaction négative au chlorure de baryum avec la solution surnageant le précipité de magnésie.

Dans la solution anodique soigneusement recueillie, le phosphate ammoniaco-magnésien n'a pas précipité, ce qui montre qu'aucun ion magnésien n'y a été entraîné.

La méthode précédemment décrite où la solution à électrolyser arrive dans le vase à électrolyse du côté opposé à la cathode est cependant préférable puisque aucun autre ion que l'anion à précipiter n'apparaît dans le compartiment correspondant et qu'il ne faut, par conséquent, pas en éliminer.

Selon ces résultats, donnés par des méthodes assez diverses et dans différents cas, nous pouvons affirmer que notre procédé électrolytique aboutit à une séparation quantitative des ions du sel dont la solution est électrolysée.

III. — ÉTUDE DES PRODUITS D'ÉLECTROLYSE

A. — MÉTHODES UTILISÉES

Les produits recueillis à la fin de l'électrolyse sont soumis à diverses observations.

Nous poursuivons deux buts essentiels :

a) Etude du comportement thermique : après séchage du produit, un chauffage dans diverses conditions provoque sa déshydratation et parfois une décomposition ; dans certains cas l'analyse thermique montre des transformations.

b) Examen de la structure du produit préparé et observations des transformations éventuelles de cette structure lorsqu'elles ont été révélées par l'analyse thermique.

Les diverses techniques employées sont connues ; elles seront décrites rapidement avant d'exposer les résultats qu'elles nous ont permis d'atteindre.

ETUDE THERMIQUE

1° THERMOBALANCE. — Son principe est d'enregistrer les variations de poids d'un produit chauffé suivant une certaine loi, en fonction du temps et, à l'aide d'observations parallèles, en fonction de la température.

L'idée d'une telle réalisation est due à Guichard, elle a été mise au point par M. Chévenard.

L'appareil comprend : un four, une balance, un système enregistreur.

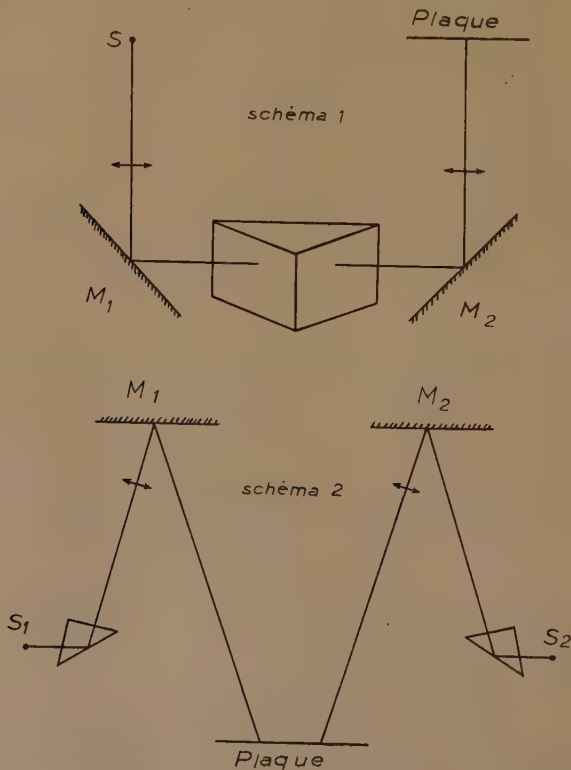


Fig. 5. — Dispositif d'analyse thermique différentielle classique (schéma 1) et modifié par M. Fouretier (schéma 2).

La température est notée le long de la courbe variation de masse en fonction du temps par des tirets marqués à des températures connues au moyen d'un couple thermoélectrique.

La température croît suivant diverses allures. On peut enregistrer les

variations de poids depuis la température ordinaire jusqu'au delà de 1 000°.

Il est parfois intéressant de faire un chauffage isotherme de certains corps ; dans ce cas, la température est maintenue à une valeur choisie par l'intermédiaire du régulateur.

Le corps obtenu peut être trempé et recueilli.

2° CHAUFFAGE SANS ENREGISTREMENT. — Pour le simple séchage des produits une étuve électrique à régulateur est employée.

Pour observer l'action de la chaleur — qui est dans la plupart des cas une déshydratation — le corps est maintenu jusqu'à poids constant à des températures successives, soit dans l'air, soit dans le vide.

3° ANALYSE THERMIQUE. — Le dispositif utilisé est celui de Saladin-Le Châtelier, dit galvanomètre double enregistreur.

Il donne les différences de température existant au cours d'un chauffage entre le corps examiné et le corps de référence (alumine fondue).

Nous avons employé également un dispositif imaginé par M. Fourrier (17). Les deux montages sont comparés dans la figure 5.

STRUCTURE

SPECTRES DE RAYONS X. — La méthode utilisée est celle de Debye-Scherrer. Les produits à étudier sont placés dans de fins tubes de verre (0,3 à 0,4 mm. de diamètre) après avoir été bien pulvérisés.

On utilise le rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,537 \text{ \AA}$) émis par l'anticathode, celle-ci émet simultanément une raie $K\beta$ ($\lambda = 1,388 \text{ \AA}$) qui est arrêtée par un filtre convenable de nickel.

Le régime du tube est : 10 milliampères sous 35 000 volts. Le faisceau étroit nécessaire est obtenu grâce à un collimateur.

EMPLOI DU MONOCHROMATEUR DE GUINIER. — Les spectres obtenus par la méthode Debye-Scherrer présentent un fond continu qui gêne leur observation. La méthode de Guinier en l'éliminant permet de longs temps de pose sans augmentation du voile. Les raies sont donc très nettes.

La préparation est placée sur une pellicule sans gélatine, elle est recouverte de collodion. Cette méthode permet une plus grosse prise d'essai, donc un meilleur résultat si le produit n'est pas parfaitement homogène.

L'essentiel de la méthode est la réalisation d'un faisceau convergent de rayons X monochromatique intense. La diffraction de tous rayonnements de longueur d'onde différente de $K\alpha$ est empêchée et ce même s'ils sont extrêmement voisins.

Les raies K_{α_1} et K_{α_2} qui composent K_{α} ne sont pas séparées.

Le faisceau de rayons X utilisé est large. Il est diffracté par le monochromateur, qui est une lame de quartz taillée et courbée suivant la technique de Johanson. Cette lame est orientée de façon que, pour la longueur d'onde K_{α} , on ait une focalisation du faisceau réfléchi : après la diffraction le faisceau incident complexe et divergent est transformé en un faisceau monochromatique convergent.

La position de la chambre demande un réglage soigné. Le dispositif employé est celui de Seemann-Bohlin ; le foyer du faisceau diffracté est ainsi à la surface de la chambre ; on y a placé aussi la préparation que les rayons X traversent avant focalisation (méthode de transmission).

Microphotomètre enregistreur. — Dans certains cas, les résultats donnés par les spectres de rayons X sont traduits en courbes par emploi d'un microphotomètre.

B. — RÉSULTATS

Les produits obtenus électrolytiquement, comme nous venons de le décrire, ont été soumis à des études au moyen des techniques préalablement citées.

Avant de relater nos observations, nous voudrions faire remarquer :

la nécessité d'employer des sels très purs dans l'électrolyse, sinon les impuretés précipiteraient en même temps que l'oxyde désiré ; notre méthode est un procédé de préparation de produit et non de séparation des ions ;

la non-généralité de la méthode ; elle est simple ; elle donne des corps extrêmement purs, mais ne permet pas d'obtenir tous les oxydes puisque, comme nous le signalions précédemment, dans certains cas la précipitation d'oxyde se double d'un dépôt métallique ;

enfin, quelques oxydes n'ont pu être étudiés parce qu'ils ne précipitaient que de façon peu abondante et qu'il était matériellement impossible de les étudier en si petites quantités (cas du zirconium).

Nous avons électrolysé dans notre appareil, d'une part, les sels des métaux suivants :

Aluminium	} Hydroxydes obtenus sans dépôt métallique.
Glucinium	
Magnésium	
Nickel	
Chrome	
Zirconium	
Thorium	
Uranium	

Argent.	}	Dépôt métallique.
Cadmium		
Plomb		
Mercure		
Fer		
Cuivre		
Zinc		

Et, d'autre part, les sels alcalins des acides :

tungstique,
vanadique.

L'acide tungstique a été étudié mais l'acide vanadique se présente, à l'anode, sous une forme colloïdale dont nous ne rapporterons pas l'étude ici.

ALUMINIUM

1° Nous avons employé le nitrate d'aluminium en solution N environ.

Caractéristiques de l'électrolyse au cours du temps.

Temps	Tension	Intensité	Sol. N
2 heures	400 volts	3 mA.	25 cm ³
7 jours	200 »	20 »	
17 »	700 »	2 »	

Ces observations concernent une expérience conduite jusqu'à une élimination totale des ions Al^{+++} dans le compartiment anodique.

Le précipité blanc forme autour de la cathode, au début de l'expérience, une suspension d'aspect gélatineux, opalescente. Ensuite le précipité se dépose peu à peu au fond du tube pour une partie et s'accroche à la cathode en masse compacte, pour une autre.

Lorsqu'on recueille ce précipité sur verre fritté après l'avoir laissé décanter, il passe à travers le filtre si l'électrolyse n'a pas été poursuivie pendant un temps assez long. Dans le cas d'électrolyse complète, la liqueur qui filtre est limpide et le précipité se décante très rapidement.

La liqueur surnageant le précipité dans le compartiment cathodique est exempte de toute trace d'ion NO_3^- comme nous l'avons vérifié.

Le précipité soigneusement séché dans le vide à poids constant présente par chauffage la perte théorique pour passer de $\text{Al}(\text{OH})_3$ à Al_2O_3 .

Examiné aux rayons X il présente une structure cristalline que nous avons comparée à celle d'une gibbsite naturelle ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) monoclinique (Collection de l'Ecole des Mines). Elles sont identiques.

L'existence de cette structure pour notre produit est à souligner si l'on considère la difficulté et la longueur des manipulations qu'ont indiquées différents auteurs pour obtenir l'alumine hydratée cristallisée (3) (18) (19) (20) (21).

Milligan (22) (23) et après lui Travers et Clause (24) considèrent que l'alumine hydratée précipitée est constituée par de fins cristaux de boehmite ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ imprégnés d'eau. Ce précipité a l'aspect d'un gel et ne donne que des anneaux diffus sur des spectres de rayons X. Par « vieillissement » de ce précipité dans la solution, on obtient en milieu alcalin et surtout à chaud une transformation lente en trihydrate $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou bayerite.

Le passage du courant produirait donc dans l'eau pure et à froid un effet comparable à celui du « vieillissement » observé par les auteurs cités.

Etude thermique. — a) Le produit séché à poids constant dans le vide est maintenu à l'étuve 105° jusqu'à poids constant également : il y subit une faible perte, soit 0,5 o/o.

On arrive ainsi à un produit dont les raies sont moins floues sur le spectre X que celles du produit séché à froid.

b) L'alumine séchée dans le vide à froid a été soumise à l'analyse thermogravimétrique.

A l'allure de chauffe employée, il faut atteindre 900° pour avoir une déshydratation totale de l'alumine (fig. 6).

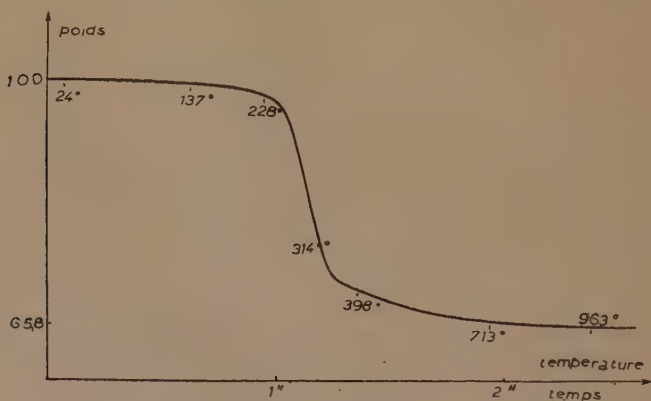


Fig. 6. — Étude thermogravimétrique : courbe de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Le produit résultant est l'alumine anhydre Al_2O_3 contrôlée par son spectre de rayons X (structure hexagonale).

L'analogie cristalline avec la gibbsite se complète par une analogie dans la déshydratation (fig. 7).

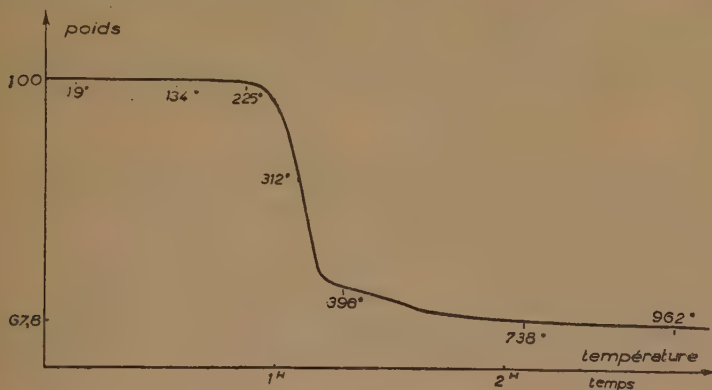


Fig. 7. — Étude thermogravimétrique : courbe de la gibbsite naturelle.

Un chauffage analogue au précédent effectué sur l'alumine que nous avons obtenue et suivi d'une trempe à 380° , immédiatement après la descente rapide, nous a donné un produit ayant déjà le spectre de l'alumine anhydre. En ce point, la déshydratation a été poursuivie jusqu'au point correspondant à la composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, de plus la courbe présente un changement de pente, aussi espérons-nous trouver le spectre du monohydrate.

Travers et Clause affirment qu'il se forme comme produit intermédiaire de la déshydratation de l'hydroxyde en présence de vapeur d'eau (24).

Michaud l'a observé à 300° au cours de la calcination du trihydrate (25).

D'autre part, Huttig l'a obtenu en chauffant à 370° en tube scellé de la bayerite (26).

Cependant, dans nos conditions expérimentales, nous n'avons pu marquer ce stade de la décomposition.

2° Nous avons poursuivi une deuxième série d'expériences où nous électrolysions une solution d'aluminate de potassium introduite côté cathode.

Le précipité obtenu, blanc et un peu gélatineux, était déposé sous l'anode. La solution surnageante avait un pH de 3,5.

Nous n'avons pu prolonger de telles expériences car la solution d'aluminate précipitait au bout de quelques jours, côté cathode, par hydrolyse.

Le précipité recueilli à l'anode avait le même spectre de rayons X (gibbsite) que celui obtenu dans les expériences avec le nitrate d'aluminium.

Préparation de la solution d'aluminate. — 1° Précipitation d'une liqueur titrée de nitrate d'Al par la quantité théorique de potasse N.

2° Lavage très soigné du précipité (centrifugations) pour éliminer les ions nitrique et potassium.

3° Redissolution du précipité par la potasse. On a préalablement étudié la précipitation et la redissolution de l'alumine en fonction du pH.

Résultats.

L'alumine hydratée $\text{Al}(\text{OH})_3$ cristallisée de manière analogue à la gibbsite naturelle a été obtenue :

1° A la cathode, par électrolyse de nitrate d'aluminium.

2° A l'anode, par électrolyse d'aluminate de sodium.

Sa déshydratation se présente de même manière que celle de la gibbsite sans composé intermédiaire visible dans nos conditions d'expérience.

MAGNÉSIUM

L'électrolyse du sulfate de magnésium conduite de la manière décrite précédemment est quantitative.

Caractéristiques en fonction du temps.

Temps	Tension	Intensité	Sol. N
45 minutes 3 jours 7 »	2 000 volts 100 » 1 400 »	1,2 mA. 40 » 6 »	20 cm ³
30 minutes 6 jours 14 »	800 volts 200 » 800 »	0,8 mA. 20 » 1,6 »	25 cm ³

Ces expériences ont été prolongées jusqu'à élimination complète de l'ion Mg^{++} du côté anodique.

Le précipité blanc commence à se former en fines aiguilles transparentes et se transforme presque aussitôt en masse compacte qui se rassemble sur la cathode et y est fixée solidement comme le montre la photographie qu'il a été possible d'en prendre.

Le précipité se rassemble aussi parfois dans le fond du tube sous la cathode, il est facilement recueilli et filtré.

La solution cathodique ne contient aucune trace d'ion sulfurique.

Le précipité séché dans le vide à froid a la composition théorique de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Son spectre de rayons X comporte les mêmes raies que celles données par une brucite précipitée à chaud par l'ammoniaque et soigneusement lavée (structure trigonale).

Nous avons observé le comportement thermique de cette magnésie hydratée, obtenue cristallisée à froid, fait à signaler. Une étude récente d'un précipité cristallin d'hydroxyde de magnésium a été faite par Nikolaev (27).

Étude thermique. — 1° *Chauffage continu et enregistrement.* — On observe un palier (fig. 8) suivi d'une perte brusque entre 340° et

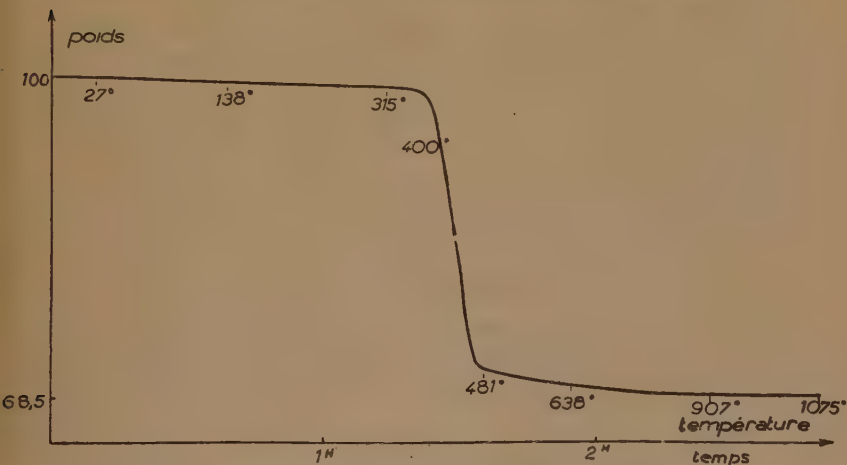


Fig. 8. — Étude thermogravimétrique : courbe de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

475°, correspondant à 28,1 o/o et une fin de déshydratation plus lente se poursuivant jusque vers 1 000°.

La perte totale est 30,9 o/o alors que 31,03 o/o correspondent à la perte théorique pour passer à MgO .

Le spectre du produit final est celui de MgO cubique.

2° *Chauffage par palier dans le vide* P_2O_5 . — Le départ d'eau lent à 100° est très rapide jusqu'à 370° pour se ralentir ensuite. Il est terminé à 500°.

Le produit obtenu présente le même spectre X que le produit chauffé à l'air.

Résultats.

L'électrolyse du sulfate de magnésium à froid permet d'obtenir l'hydroxyde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ cristallisé.

Sa déshydratation dans l'air et dans le vide se fait d'une manière continue, à température plus basse dans le deuxième cas.

GLUCINIUM

L'électrolyse du sulfate de glucinium a été faite sur une solution environ N/10 préparée à partir de sels divers de glucinium impurs.

OBTENTION D'UNE SOLUTION DE SULFATE DE GLUCINIUM PUR. — 1° Attaque chlorhydrique des sels au bain de sable.

2° Addition d'eau et ébullition pour hydrolyser le fer, impureté principale, filtration.

3° Précipitation par l'ammoniaque en excès de la glucine, dans un grand volume liquide.

4° Redissolution du précipité précédent par un barbotage continu de gaz carbonique pendant plusieurs jours avec maintien de l'excès d'ammoniaque.

5° Précipitation de la solution filtrée par ébullition qui détruit le carbonate basique, on obtient le carbonate de glucinium qui est essoré et soigneusement lavé.

6° Le carbonate séché en léger excès est attaqué par l'acide sulfurique et la solution de sulfate dosée.

Caractéristiques d'une électrolyse.

Temps	Tension	Intensité	Sol. N/10
2 heures	800 volts	8 mA.	25 cm ³
6 jours	300 »	10 »	
11 »	600 »	2 »	

Le précipité blanc a un aspect léger et gélatineux, il est rassemblé autour de la cathode, puis avec le temps, il s'accroche à celle-ci et prend un aspect moins volumineux tout en se déposant peu à peu au fond du tube.

La solution obtenue par filtration de ce précipité sur verre fritté était limpide.

COMPARAISON DE GLUCINES PRÉCIPITÉES DE DIVERSES MANIÈRES. —

a) *Cristallisation.* — Le précipité présente une cristallisation assez nette. Cette cristallisation est analogue à celle de la glucine hydratée $\text{Gl}(\text{OH})_2$ dite normale (28) qui est obtenue par précipitation et redissolution d'un sel de glucinium dans la potasse et ensuite précipitation de la glucine à ébullition.

Le précipité obtenu par action à chaud d'une base (alcali ou ammoniaque) sur un sel de glucinium est gélatineux et amorphe, comme nous l'avons constaté après divers auteurs (29). C'est la glucine β .

b) *Comportement thermique.* — Nous avons soumis les trois produits à l'action continue de la chaleur dans le four de la thermobalance de Chévenard.

1° *Glucine hydratée obtenue par électrolyse* (fig. 9). — Elle n'a pas perdu tout à fait son eau d'humidité par le séchage sous vide, à froid,

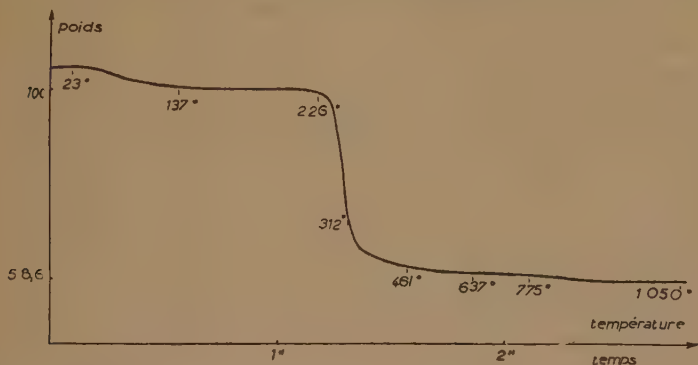


Fig. 9. — Étude thermogravimétrique : courbe de la glucine électrolytique.

elle est stable entre 150° et 210° puis se décompose et ce, avec grande rapidité, de 230° à 350°, la déshydratation s'achève lentement ensuite jusqu'à 900°.

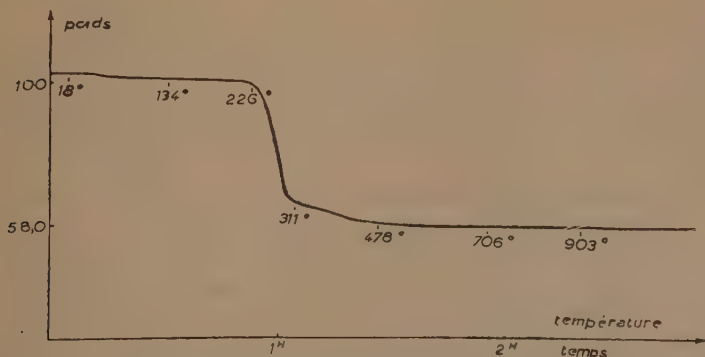


Fig. 10. — Étude thermogravimétrique : courbe de la glucine normale.

2° *Glucine hydratée dite normale* (fig. 10). — Se comporte de la même manière que le produit d'électrolyse. La déshydratation semble se terminer un peu plus tôt, soit vers 700°.

3° *Hydroxyde gélatineux* (β) (fig. 11). — La perte est à peu près continue depuis la température ordinaire avec quelques changements de pente ; la perte la plus brutale est située environ dans la même zone de température que pour les deux produits précédents. La déshydratation se poursuit jusqu'à 900°.

Les résultats sont analogues à ceux de Van Bemmelen (29).

Si l'on chauffe à poids constant cette glucine gélatineuse à 100°, la courbe thermogravimétrique est modifiée dans sa première partie, avant 150°. Le séchage à l'étuve a enlevé une grande partie de l'eau d'humidité.

Ce changement d'aspect de la courbe qui ensuite est si comparable à celle de la glucine cristallisée, nous a conduit aux essais suivants.

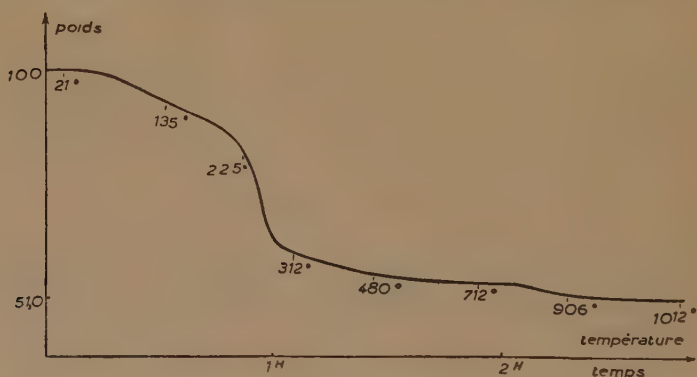


Fig. 11. — Étude thermogravimétrique : courbe de la glucine gélatineuse β .

c) *Transformations*. — 1° Nous avons essayé de passer à la glucine hydratée normale à partir de la gélatineuse β qui est $\text{Gl}(\text{OH})_2 + \text{aq.}$ indéterminée.

Le produit séché dans le vide ne présente, comme nous l'avons dit, aucune interférence visible sur le spectre de rayons X

Si on sèche ce produit, à poids constant, à l'étuve 100°, on peut distinguer deux anneaux très flous qui sont à peine plus affinés après séchage à 150° à poids constant.

Le produit est maintenu ensuite à 180° jusqu'à poids constant : le premier anneau est toujours flou mais dans le deuxième on distingue trois raies qui appartiennent au réseau de la glucine anhydre. Par conséquent, le chauffage prolongé de la glucine gélatineuse n'amène pas une cristallisation de celle-ci.

Si l'on se reporte à la figure 11, courbe de déshydratation de la glucine β gélatineuse, on observe un point anguleux à 180°, c'est pour

cela que nous avons choisi cette température. D'après le spectre du produit maintenu à cette température, on peut admettre que l'eau d'humidité absorbée par le précipité s'élimine d'abord, puis la déshydratation intime commence correspondant à une pente plus rapide de la courbe et à l'apparition de la structure anhydre.

En mesurant la perte de poids correspondant à la partie de courbe comprise entre la température 180° et la fin, on retrouve d'ailleurs une quantité telle qu'on pourrait admettre avoir en ce point la composition $\text{Gl}(\text{OH})_2$.

2° Au cours de la déshydratation d'une glucine cristallisée, opérant dans la thermobalance, une trempe a été effectuée sur le produit à 320° , moment où l'allure de la courbe change pour devenir moins rapide. Le spectre de rayons X obtenu sur ce produit est celui de GlO encore un peu flou mais très caractérisé, n'indiquant l'apparition d'aucun composé intermédiaire.

L'ensemble de ces constatations permet de penser que dès le début de la déshydratation de l'hydroxyde sa structure est détruite pour être remplacée par celle de l'oxyde formé progressivement, dans nos conditions de chauffage.

Chauffage dans le vide de la glucine électrolytique. — Le départ de l'eau de constitution est très rapide à 150° et 200° , il se ralentit ensuite et se termine à 450° . Le poids reste constant si l'on augmente la température jusqu'à 600° .

Résultats.

Nous avons été amenée à préparer du sulfate de glucinium pur. La glucine hydratée $\text{Gl}(\text{OH})_2$ obtenue est cristallisée.

Sa déshydratation a été étudiée parallèlement à celle de glucines précipitées dans d'autres conditions.

Nous n'avons pu réussir à produire la cristallisation de la glucine dite gélatineuse.

NICKEL

L'électrolyse du sulfate de nickel a été longuement étudiée par M. Nicol (14).

Les conditions de ces électrolyses étaient sensiblement différentes des nôtres, puisque la solution utilisée baignait à la fois anode et cathode.

C'est en solution diluée : N/10 que l'on obtient alors un précipité d'hydroxyde sans dépôt de nickel. Nous avons obtenu en prenant 20 cm^3 d'une solution de sulfate de nickel normale et la cathode plongeant dans l'eau pure, le seul hydroxyde de nickel.

Caractéristiques de l'électrolyse au cours du temps.

Temps	Tension	Intensité	Sol. N
Début	2 000 volts	0,1 mA.	
2 jours	300 »	2,5 »	20 cm ³
7 »	2 000 »	2	

Le précipité se forme très rapidement ; il est d'abord d'un vert extrêmement pâle, presque blanc et reste en suspension, il se dépose ensuite au fond du tube et paraît vert plus soutenu.

Ce produit recueilli à la fin de l'électrolyse est facile à filtrer par décantation, le filtrat est limpide. On sait qu'il est en général difficile de filtrer et de laver un hydroxyde de nickel, produit très gélatineux.

La solution cathodique était exempte de toute trace de SO_4 .

D'après M. Nicol, l'hydroxyde de nickel séché à 96° ne s'altère pas. Notre précipité ainsi traité a été ensuite calciné et sa perte de poids a été conforme à la perte théorique pour passer de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à l'oxyde NiO , soit 19,4 o/o.

Le produit séché dans le vide à froid et examiné aux rayons X était cristallisé (structure rhomboédrique).

Son *comportement thermique* a été étudié de deux façons :

1° *Chauffage continu* à la thermobalance du produit séché à froid ; la courbe indique successivement : une perte lente jusqu'à environ 190° ,

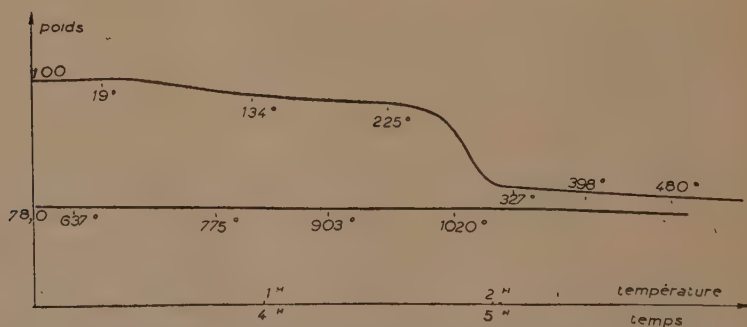


Fig. 12. — Étude thermogravimétrique : courbe de l'hydroxyde de nickel.

un palier incliné entre cette température et 250° , ensuite un départ rapide d'eau suivi d'une perte plus lente continuant jusqu'à 770° , enfin un palier horizontal (fig. 12).

2° *Chauffage par paliers*, dans le vide P_2O_5 . Le départ d'eau est

très important à 200°, plus faible ensuite et tout à fait terminé à 500°.

Dans les deux cas, le produit obtenu est noir brillant et possède la même cristallisation cubique, c'est l'oxyde NiO.

Résultats.

L'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est cristallisé. On a suivi sa déshydratation qui est continue dans l'air et dans le vide.

URANIUM

1° ELECTROLYSE. — Les sels d'uranium employés sont le nitrate ou le sulfate.

Les électrolyses ont été faites soit dans le vase habituel, soit avec un appareil en deux parties : tube en U prolongé par un siphon plongeant dans un grand récipient (de l'ordre de 3 000 cm^3 de capacité).

Les solutions de sels d'uranium sont très résistantes. Pendant toute la durée des électrolyses, on peut noter des tensions de plusieurs centaines de volts et des intensités ne dépassant pas 4 à 5 milliampères.

En employant l'appareil habituel, les observations sont les suivantes :

— après quelques heures de passage du courant, apparition d'un dépôt brun rouge translucide sur la cathode ;

— après 2 ou 3 jours d'électrolyse, le petit dépôt sur la cathode se modifie : il prend un aspect compact et jaune clair ;

— le précipité accroché à la cathode peut y augmenter en un amas jaune de forme irrégulière ou bien s'en décrocher au moins en partie et tomber au fond du vase.

On arrive très lentement à un dépôt un peu abondant. Par exemple pour recueillir 0,600 g. du produit (séché dans le vide à froid) il faut électrolyser une solution de nitrate d'uranium à 10 0/0 pendant 26 jours.

Dans le cas d'une grande conserve on a observé l'apparition d'un dépôt jaune sur la cathode et en même temps un trouble général du compartiment cathodique, trouble qui augmente peu à peu pendant 24 à 36 heures, puis disparaît par dépôt de la suspension au fond du vase.

On a alors en plus du dépôt compact sur la cathode un précipité pulvérulent dans le vase.

2° ETUDE THERMIQUE. — Le produit séché dans le vide à froid est, comme nous l'ont montré plusieurs vérifications, un hydroxyde d'uranium correspondant à la formule $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Un séchage ultérieur à l'étuve 100° ne modifie pas la composition et la perte pour arriver à UO_3 est sensiblement la même.

Si l'on chauffe ce produit ensuite avec enregistrement de sa perte de

poids en fonction du temps, on obtient une courbe de déshydratation présentant plusieurs paliers (fig. 13).

L'eau part d'abord, d'une manière lente mais assez continue, puis plus rapidement vers 230° .

La déshydratation se fait donc rapidement à partir de 230° jus-

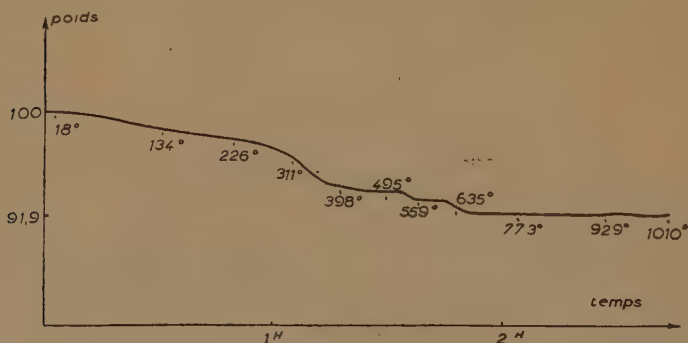


Fig. 13. — Etude thermogravimétrique : courbe de l'oxyde d'uranium hydraté.

qu'à 390° environ. A cette température débute un palier terminé à 520° par une perte de poids assez rapide.

Ensuite un palier plus court s'étend jusqu'à 615° où la dernière partie de la décomposition se fait. Le poids reste ensuite constant même pour un chauffage prolongé jusqu'à $1\ 000^{\circ}$.

Diverses trempes et isothermes nous ont montré avec l'aide des spectres de rayons X à quels produits nous avons affaire.

Le produit final est U_3O_8 , vert olive, tel qu'on l'obtient à la calcination modérée de nombreux composés d'uranium.

Le palier se situant entre 390° et 520° correspond à UO_3 anhydre, orange et amorphe.

Quant au palier situé entre UO_3 et U_3O_8 il ne correspondait à aucun oxyde signalé et il a nécessité une étude particulière que nous allons retracer.

L'enregistrement du refroidissement montre l'irréversibilité de sa décomposition dans ces conditions.

L'allure générale de la décomposition du produit d'électrolyse s'est conservée avec ses divers accidents dans toutes nos thermobalances.

Structure. — Les spectres de produits ont été obtenus par la méthode Debye-Scherrer ordinaire au début de l'étude.

On a reconnu la structure orthorhombique caractéristique de U_3O_8 obtenu par d'autres voies (calcination à 800° de UO_3 préparé à partir de nitrate d'uranyle). Pour UO_3 : pas de raies; on pourra voir la courbe

microphotométrique correspondant à son spectre de rayons X (monochromateur) sur la figure 14, courbe I.

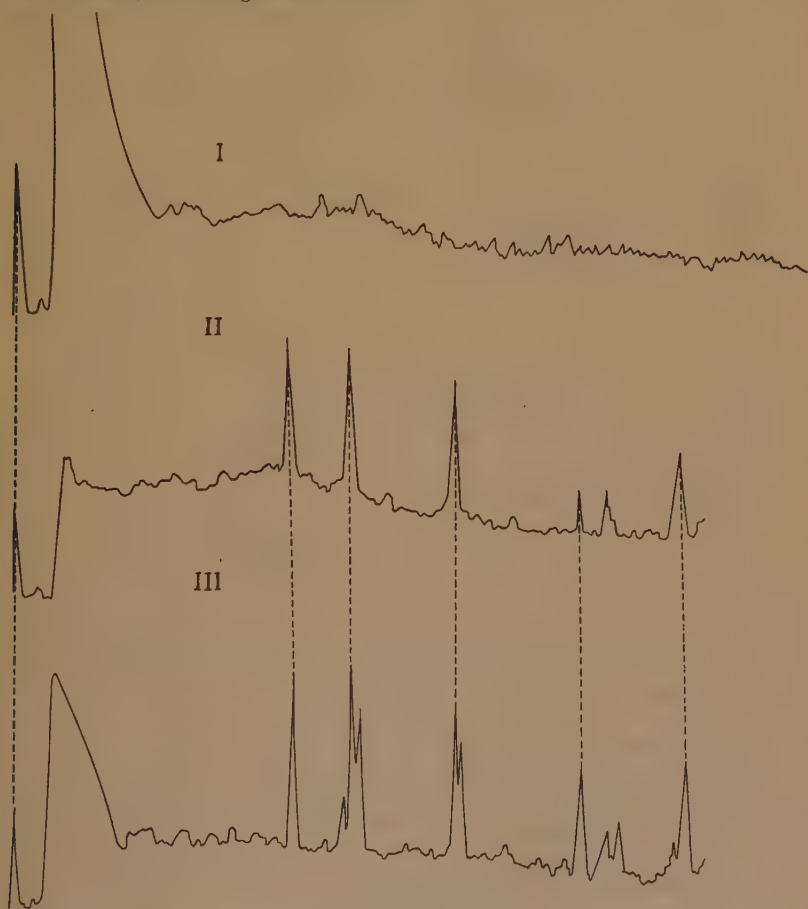


Fig. 14. — Enregistrements microphotométriques des spectres de rayons X de UO_3 , de la solution solide $\text{UO}_{2,90}$ et de U_2O_5 .

3° ETUDE DE UO_3 ET SA DÉCOMPOSITION. — Nous avons employé au cours de cette étude le produit déshydraté, soit UO_3 , correspondant sur nos premières courbes de thermobalances au palier $390^\circ\text{--}520^\circ$.

L'essentiel de cette étude a déjà été publié (30). Nous l'avons poursuivie grâce aux conseils et à la collaboration de M. André Boullé, Chef de travaux à l'école des Mines.

Il fallait arriver à une explication de la décomposition en deux temps de l'oxyde UO_3 .

Nous nous sommes adressés à l'analyse thermique différentielle classique. La courbe $\Delta\theta = f(\theta)$ comporte deux accidents en sens inverse qui sont irréversibles dans les conditions où l'on opère.

Etant donné que les accidents thermiques se plaçaient sensiblement aux mêmes températures que les deux étapes de la perte de poids sur la courbe thermogravimétrique, nous avons conjugué les deux techniques.

Emploi conjugué de la thermobalance et de l'analyse thermique. — Notre but était d'enregistrer simultanément les phénomènes

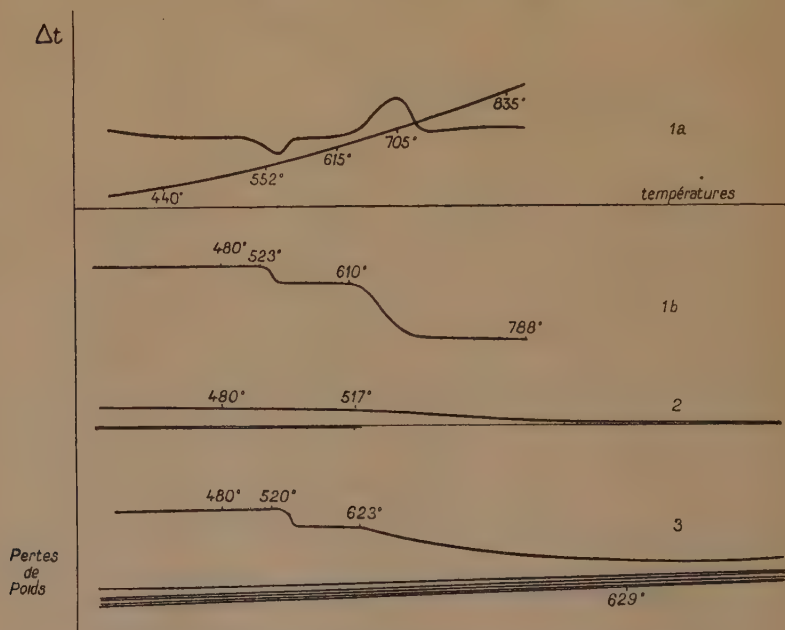


Fig. 15. — Etude par analyse thermique et thermogravimétrie de la décomposition de UO_3 .

thermiques et la perte de poids, de voir leur correspondance et les conclusions à en tirer.

Dans le four de la thermobalance, se trouvait la cupule habituelle contenant une certaine quantité de UO_3 et à côté d'elle l'ensemble du dispositif d'analyse thermique.

Le dispositif enregistreur employé était celui de Fouretier.

Les résultats de cette expérience sont illustrés par les courbes de la figure 15 (1a et 1b), nous nous trouvons en présence de deux phénomènes :

1° à 520° : décomposition de UO_3 amorphe ; il apparaît un composé intermédiaire dont l'examen aux rayons X montre qu'il est cristallisé.

2° à 615° : décomposition du composé intermédiaire et modification de la structure.

Si nous considérons les pertes de poids, la première partie correspond à une perte de 0,61 o/o de UO_3 et la deuxième à 1,27 o/o.

Les phénomènes thermiques. — Afin d'étudier la réversibilité des phénomènes, nous avons recommencé l'analyse thermique en chauffant UO_3 jusqu'à 550°, c'est-à-dire légèrement au delà du fond du premier crochet. On a ensuite enregistré le refroidissement sans retrouver le phénomène. D'autre part le produit ainsi traité a été réchauffé jusqu'à 800° et n'a donné que le deuxième accident.

Chacun des phénomènes thermiques est donc irréversible dans les conditions où nous opérons.

D'autre part, on peut signaler le sens des phénomènes : le premier est endothermique, et le deuxième exothermique.

La structure. — Pour pouvoir préciser la manière dont se fait la décomposition de UO_3 nous avons varié les allures de chauffe à la thermobalance.

Nous cherchions à ralentir la décomposition pour faire des trempes pendant qu'elle se produirait et obtenir ainsi des produits à différents stades de l'évolution.

L'étude a porté d'une part, sur la formation du composé intermédiaire ; d'autre part, sur sa décomposition.

1° Pour ralentir la formation du composé intermédiaire nous avons choisi la température où celle-ci débute en allure de chauffe rapide : 519° et avons effectué un chauffage isotherme.

La décomposition se prolonge dans ces conditions d'une manière très progressive pendant 3 heures environ et ensuite si on maintient encore cette même température, la courbe revient sur elle-même (fig. 15, courbe 2).

La composition stable correspond à une perte de 0,57 o/o pour UO_3 analogue à celle observée en décomposition rapide.

Le palier 520°-615° existe toujours quel que soit le chauffage utilisé ; des essais d'isotherme 544° et 564° le conservent.

2° Le composé stable correspondant à ce palier a été aussi soumis à une décomposition lente.

C'est à 627° qu'un chauffage prolongé donne le résultat cherché : il faut 24 heures environ pour aboutir à U_3O_8 (fig. 15, courbe 3).

3° Les produits final (U_3O_8) et intermédiaire (palier 520°-615°) ont été soumis à l'examen par les rayons X (méthode du monochromateur de Guinier). Leur structure est identique mais on peut observer un dédoublement des raies dans le spectre de U_3O_8 (fig. 14, courbes II et III).

Ce dédoublement, montrant une modification de structure, est pro-

gressif, comme nous l'ont prouvé les spectres des produits obtenus par trempe au cours de la décomposition lente du composé intermédiaire.

Les produits obtenus par trempe pendant la décomposition lente de UO_3 présentent les raies du composé intermédiaire, mais d'abord peu intenses car le composé cristallisé se trouve probablement au milieu de la masse amorphe de UO_3 .

Les spectres obtenus au cours de la formation du composé intermédiaire et ceux obtenus pendant sa décomposition présentent, en outre, une inversion d'intensité des raies des doublets.

Ces résultats nous ont amenés à penser qu'il existait une solution solide entre UO_3 et U_3O_8 ($\text{UO}_{2,66}$), de composition $\text{UO}_{2,90}$ dont le domaine de stabilité serait représenté par le palier 520°-615°.

La même hypothèse avait été envisagée par Biltz et Müller (31) lors de leurs expériences de décomposition de UO_3 avec mesure de la tension d'oxygène car cette tension n'était pas fixe à une même température lors de décompositions isothermes en tube scellé préalablement vide d'air.

Lebeau (32) avait aussi fait cette remarque lors de la calcination de UO_3 au rouge sombre.

L'étude de la décomposition qui se présente, non pas comme une véritable dissociation mais comme un équilibre, nous a conduits à un essai de réoxydation de U_3O_8 .

4° RÉVERSIBILITÉ DE LA RÉACTION : $3\text{UO}_3 \rightleftharpoons \text{U}_3\text{O}_8 + 1/2\text{O}_2$. — Lebeau avait déjà signalé la difficulté de fixer de l'oxygène sur un oxyde calciné à haute température (32).

Nous avons constaté ce fait sur U_3O_8 obtenu à 800° après les thermobalances ou analyses thermiques, en essayant de le réoxyder dans l'oxygène à 500°.

La solution solide ne peut pas non plus réabsorber d'oxygène dans diverses conditions.

Par contre, si on décompose UO_3 dans le vide à 450°, en renouvelant fréquemment la surface libre car le phénomène ne se produit qu'en surface, on aboutit à un produit vert olive assez clair. Cette décomposition dans le vide de UO_3 avait été signalée par Jolibois et Bossuet à 510° (33). Le taux de décomposition correspond à U_3O_8 . La structure est celle de la solution solide.

Ce produit peut se réoxyder jusqu'à 50 o/o par rapport à UO_3 si on le maintient à 500° dans l'oxygène.

Il semble donc que la température d'obtention des produits joue un rôle sur leur faculté de se réoxyder.

Nous concluons à l'existence de deux structures pour U_3O_8 (fig. 16) : I, haute température ; II, basse température, permettant de distinguer un oxyde non réoxydable I et un autre réoxydable II dans certaines conditions.

Nous avons également chauffé dans le vide l'oxyde hydraté séché dans le vide à froid et obtenu par électrolyse. Nous l'avons fait pro-

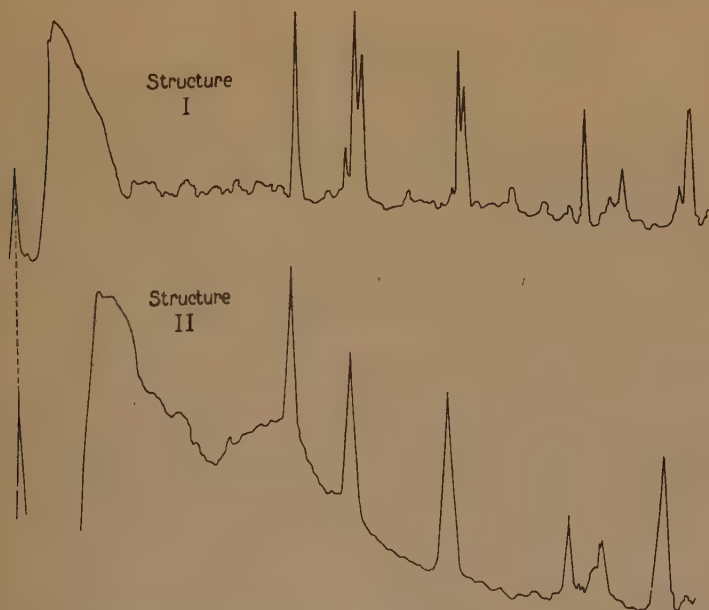


Fig. 16. — Enregistrements microphotométriques des spectres de rayons X de U_3O_8 sous ses deux formes.

gressivement en marquant chaque température par un poids constant. On ne distingue plus de palier pour UO_3 , U_3O_8 ou la solution solide.

Résultats.

Le produit d'électrolyse du nitrate ou du sulfate d'uranium est l'hydrate amorphe $UO_3 \cdot H_2O$. Sa courbe de déshydratation présente des paliers :

- 1° UO_3 — amorphe (palier de 390° à 520°) ;
- 2° Produit cristallisé (de 520° à 615°) ;
- 3° U_3O_8 — cristallisation habituelle.

L'analyse thermique révèle deux phénomènes en sens inverse se plaçant aux mêmes températures que les deux stades de décomposition avec perte de poids de UO_3 .

L'étude de la décomposition lente et des changements de structure amène à conclure que le produit intermédiaire est une solution solide

entre UO_3 et $\text{U}_3\text{O}_8(\text{UO}_{2.66})$ de composition $\text{UO}_{2.90}$ environ. On peut réoxyder U_3O_8 préparé dans certaines conditions (450° dans le vide, en particulier).

CHROME

1° ELECTROLYSE. — Les sels de chrome qui ont été soumis à l'électrolyse sont les nitrate et sulfate chromique. Dans ces deux sels, nous avons encore distingué :

la solution violette obtenue normalement par dissolution du sel à froid ;

la solution verte obtenue par ébullition de la première.

Quel que soit le sel employé l'électrolyse se déroule de la même manière.

On emploie une solution à 10 o/o en poids qu'on introduit à l'anode.

Après 24 heures ou plus d'électrolyse, on observe au-dessus de la solution violette ou verte de sel de chrome l'apparition autour de l'anode d'une coloration jaune. Cette coloration augmente peu à peu au cours de l'électrolyse, tandis que, dans l'eau pure, à la cathode, s'accumule un précipité vert bleuâtre volumineux, d'aspect granuleux. Une partie se fixe sur la cathode même en formant une masse compacte et dure.

La solution jaune anodique a été recueillie à la pipette, elle présente les propriétés de l'acide chromique ; on peut la précipiter : par le nitrate d'argent après neutralisation par la potasse diluée : chromate rouge sombre soluble dans l'ammoniaque ; par l'acétate de plomb, le précipité est jaune soluble dans l'acide nitrique mais insoluble dans l'acide acétique.

Cette formation d'acide chromique est due à l'oxydation anodique en milieu acide du sel de chrome. L'acide chromique se concentre autour de l'anode et ne perturbe pas l'électrolyse, si ce n'est en empêchant de recueillir quantitativement à l'état d'hydroxyde tout le chrome engagé sous forme de sel.

2° ETUDE DU PRÉCIPITÉ D'HYDROXYDE. — Ce précipité, facilement essoré, se décante bien. Il est séché dans le vide à froid.

La partie de précipité fixée sur la cathode et brisée présente un aspect rayonné, mais, pas plus que la masse rassemblée au fond du tube, elle ne donne de raies sur les spectres de rayons X.

Hydratation. — La nature des sels employés est indifférente ; les pertes de poids par chauffage sont assez variables mais sans loi apparente relative à l'anion ou à la couleur de la solution. Le produit final est Cr_2O_3 .

Sel électrolysé	Perte o/o totale à 1 000°	
	1	2
Nitrate violet.	39,3	33,1
Nitrate vert	29,3	38,9
Sulfate violet.	31,1	44,8
Sulfate vert	32,4	37,1

On ne peut certainement pas penser à des composés définis ; l'hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_3$ absorbe de l'eau en quantité variable et le séchage à froid, bien que poursuivi jusqu'à poids constant, ne permet pas d'aboutir toujours à la même composition.

C'est sans doute ce qui explique la multiplicité des hydrates mentionnés par certains auteurs anciens tels que Frémy (34), Lefort (35) ou Recoura (36).

Décomposition thermique. — 1° L'étude thermogravimétrique des hydroxydes nous a fourni des courbes dont l'allure ne dépend pas du sel électrolysé (fig. 17).

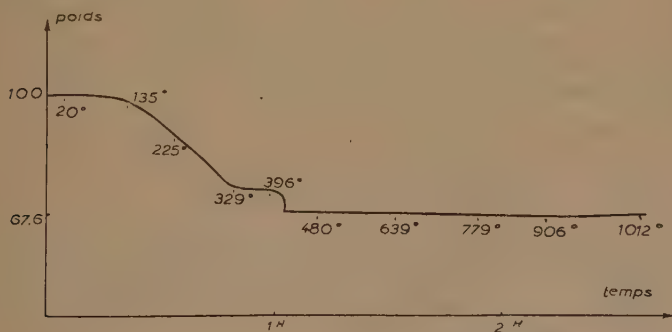


Fig. 17. — Etude thermogravimétrique : courbe de l'oxyde de chrome hydraté.

Nous observons, sur ces courbes :

a) Une portion correspondant à une décomposition rapide débutant presque à température ordinaire ;

b) Un palier horizontal entre 320° et 400° environ très nettement marqué et révélant l'existence d'un composé intermédiaire, qui se décompose ensuite brutalement à 400° ;

c) Un nouveau palier correspondant à l'oxyde anhydre Cr_2O_3 , vert et cristallisé.

2° Le chauffage à températures croissantes et pour chacune à poids constant, à l'air, de l'hydroxyde précipité fournit une courbe (fig. 18)

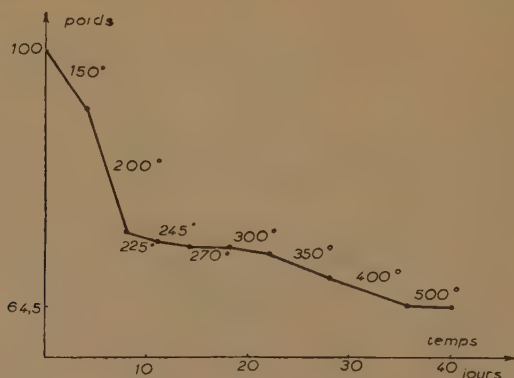


Fig. 18. — Déshydratation de l'oxyde de chrome hydraté, dans l'air, par paliers.

présentant un palier analogue à celui de la courbe de thermobalance mais situé à plus basse température : 245°-290°.

Etude du produit intermédiaire. — Le palier correspond à une perte à peu près constante si l'on se base pour la calculer sur la quantité d'oxyde anhydre Cr_2O_3 , produit ultime de la décomposition.

Nous avons eu les chiffres suivants :

$$\left. \begin{array}{l} 9,88 \text{ o/o} \\ 10,19 \text{ »} \\ 10,26 \text{ »} \end{array} \right\} \text{ du produit du palier.}$$

Ce pourcentage pouvait correspondre à deux composés possibles :

a) *Le monohydrate* $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (perte o/o pour passer à $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 10,58$) signalé par Ipatiev (37) et Simon et ses collaborateurs (38) mais dans des conditions de pression différant de la normale.

b) *Le bioxyde* CrO_2 (perte o/o pour passer à $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 9,52$). Cet oxyde a été signalé précédemment.

Manchot et Kraus (39), L. et P. Wöhler (40) ont déjà observé la possibilité d'oxydation en CrO_2 lors du chauffage de l'hydroxyde chromique.

Blanc et Chaudron (41) ayant également remarqué ce fait ont montré le passage par CrO_2 et la façon dont cet oxyde se décompose.

Notre produit a été préparé au moyen d'un chauffage isotherme d'environ 1 heure à 350° et d'une trempe. L'enregistrement montrait le palier sur la courbe.

Nous avons un produit brun noir, ce qui correspond bien à la des-

cription de CrO_2 par divers auteurs (39) (42). Soumis à l'examen par les rayons X il ne présentait pas de raies contrairement à Cr_2O_3 cristallisé.

Chauffage dans le vide. — Si on chauffe l'hydroxyde à températures croissantes dans le vide, la perte de poids est continue. Le produit obtenu au cours de la déshydratation de l'hydroxyde dans l'air ne paraît pas se former dans le vide.

Ceci nous a paru un indice en faveur de l'hypothèse de la formation de CrO_2 puisque, en l'absence d'oxygène, le composé intermédiaire n'apparaîtrait pas.

Les deux expériences que nous allons décrire maintenant justifient cette manière de voir.

a) *Décomposition du composé intermédiaire sous vide.* — Nous avons soumis le produit préparé par chauffage prolongé à 270° , à un nouveau chauffage progressif jusqu'à 500° dans le vide au moyen d'un appareil permettant : la circulation des gaz dégagés en circuit fermé, la mesure de la pression régnant dans ce circuit et l'extraction des gaz une fois l'expérience terminée.

En conséquence, ayant réalisé un vide initial, si ce chauffage provoque un dégagement d'oxygène, celui-ci produira dans l'appareil une pression mesurable ; si, au contraire, le chauffage provoque le dégagement de vapeur d'eau, celle-ci étant absorbée par des tubes à potasse et anhydride phosphorique placés sur le circuit gazeux, le vide sera maintenu dans l'appareil pendant et après l'expérience.

Nous avons observé un dégagement gazeux vers 410° non absorbé par les déshydratants de l'appareil ; ce gaz recueilli sur la cuve à mercure est absorbable entièrement par le pyrogallate.

Résultats de cette expérience.

Produit de départ	Cr_2O_3 pesé	O_2 mesuré (760-0°)	Poids mol. CrO_2
0,173 g.	0,151 g.	12 cm ³	168

L'oxygène mesuré équivaut à 0,17 g. en poids, soit 9,8 o/o par rapport au produit traité, ce qui correspond, aux erreurs d'expérience près, à la composition CrO_2 .

La perte de poids (connue par pesée de la nacelle avant et après l'expérience) est un peu supérieure à la perte d'oxygène, ce qui indique la présence d'eau restant dans le produit malgré le long maintien à 270° (39).

b) *Déshydratation de l'hydroxyde dans le vide.* — Pour prouver

que l'oxydation se fait au cours de la déshydratation et que l'on n'a pas un oxyde supérieur dès la précipitation, nous avons recommencé l'expérience précédente avec l'hydroxyde précipité par électrolyse et séché dans le vide à froid.

Le dégagement gazeux qu'on peut remarquer disparaît peu à peu et on a le vide de nouveau à la fin de l'expérience. Donc, puisqu'aucun dégagement d'oxygène ne s'est produit, c'est qu'un oxyde supérieur ne s'est pas décomposé pour donner le sesquioxyde final.

La formation de bioxyde pendant la déshydratation est un phénomène digne de remarque; sur les courbes on perçoit une perte de poids continue qui indique une oxydation et une perte d'eau simultanées jusqu'au palier de CrO_2 .

Résultats.

1. L'électrolyse de sels de chrome verts ou violets produit l'hydroxyde chromique avec plus ou moins d'eau, amorphe.

2. Cet hydrate mal défini se déshydrate en subissant, à l'air, une oxydation, fait déjà signalé que nous avons précisé. Le composé oxygéné correspond au *bioxyde* CrO_2 obtenu dans nos conditions d'expérience entre 320° et 400° .

3. Nous avons aussi vérifié que le bioxyde, amorphe, se décompose de façon brutale vers 400° en donnant Cr_2O_3 cristallisé.

TUNGSTÈNE

L'électrolyse du tungstate de sodium présente le cas d'un oxyde acide insoluble.

La solution à électrolyser, soit du tungstate de sodium à 10 o/o est introduite du côté cathodique et le reste de l'appareil contient l'eau pure, en particulier l'anode plonge dans l'eau pure.

Nous n'avons pu mener à bien une expérience quantitative car le précipité colle aux parois du vase.

ELECTROLYSE. — Le dépôt d'oxyde hydraté ne commence à se former qu'au bout de plusieurs jours : 3, 4 ou même 5 jours.

Cette lenteur dans la précipitation pourrait s'expliquer en considérant que l'acide tungstique est relativement soluble dans l'eau.

Un autre dispositif que notre appareil habituel semble confirmer ceci : l'anode plongeait dans une conserve de 3 litres pleine d'eau pure et le temps au bout duquel apparaissait le précipité se prolongeait jusqu'à 12 jours.

La nécessité d'une certaine concentration pour que la précipitation ait lieu semble à envisager.

Le précipité est jaune pâle, formant d'abord un louche dans le com-

partiment cathodique. Il se dépose très rapidement sur les parois. Son volume augmente peu à peu avec le temps de passage du courant, puis paraît diminuer parce qu'il se rassemble très bien.

Une de nos expériences d'une durée de 2 mois a permis au précipité de se rassembler parfaitement et de ne plus coller aux parois.

Dans tous les cas le précipité recueilli était jaune, assez pâle en suspension dans l'eau et plus vif séché. La suspension présente des reflets nacrés comme pour les produits cristallisés.

Les spectres de rayons X ne présentent cependant aucune raie.

SÉCHAGE ET TRAITEMENT THERMIQUE. — Le produit essoré est séché à poids constant en dessiccateur ordinaire à P_2O_5 . Quand, ensuite, on le maintient dans un dessiccateur à vide on ne constate pas de perte de poids nouvelle. Ceci montre que nous ne sommes pas en présence de l'hydrate $WO_3 \cdot 2H_2O$ lequel perd une molécule d'eau à froid dans le vide et donne $WO_3 \cdot H_2O$.

Le passage à l'étuve 110° ne donne pas non plus une nouvelle perte de poids.

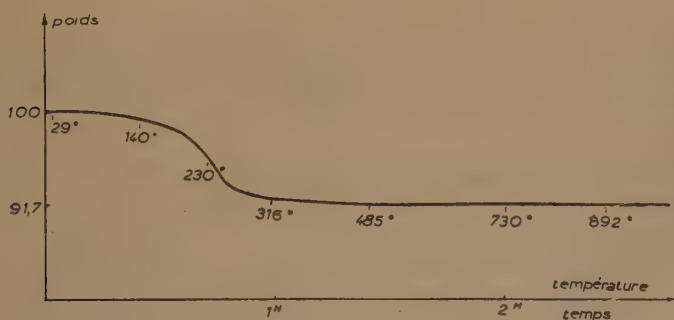


Fig. 19. — Etude thermogravimétrique : courbe de l'acide tungstique.

Nous avons examiné le comportement thermique du produit séché dans le vide :

1° Au moyen de la thermobalance, la courbe obtenue présente une faible pente dès 70° indiquant une perte d'humidité puis une perte rapide après 150° ; la perte se ralentit à 300° environ pour être terminée à 400° (fig. 19).

2° En chauffant à des températures croissantes et pour chacune à poids constant, l'allure de la courbe est à peu près analogue. Le départ rapide d'eau se place entre 130° et 200° , puis il se ralentit pour être pratiquement terminé vers 275° . Le passage par le composé $WO_3 \cdot 1/2H_2O$ n'a pu être observé dans les conditions d'expérience. Cet hydrate a été signalé en particulier par Buchholz (43).

Le pourcentage en H_2O correspondant à $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est 7,20 o/o. Nous obtenons dans les deux cas un chiffre un peu plus élevé soit 8,30 o/o pour passer du produit du vide à froid à WO_3 anhydre présentant le spectre X normal rhomboédrique.

Le produit hydraté conserve donc un peu d'eau d'humidité difficile à enlever et qu'il semble céder vers 130°, moment où commence la véritable déshydratation.

WO_3 après chauffage est d'un jaune très vif et présente la cristallisation signalée pour ce produit (43).

Résultats.

Le produit résultant de l'électrolyse de tungstate de Na est $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ amorphe qui se déshydrate dans l'air ou le vide de façon continue sans qu'on puisse observer le composé intermédiaire signalé, soit $\text{WO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$.

CAS DES DÉPÔTS MÉTALLIQUES

Un certain nombre d'électrolyses peuvent être groupées. Elles ne donnent pas lieu, en effet, à une étude d'oxyde puisque celui-ci a été obtenu mélangé au métal et par conséquent non dans un état de pureté comme nous le recherchions.

Dans ces divers cas, la formation d'hydroxyde a été suivie d'une réduction par l'hydrogène cathodique. Nous avons fait la remarque suivante :

En considérant les chaleurs de formation des divers hydroxydes correspondants, nous voyons qu'elles sont toutes plus faibles que celles des hydroxydes précipités à la cathode purs de tout métal.

Nous ne trouvons qu'une exception à cette généralité ; l'hydroxyde de nickel, dont la chaleur de formation se situe entre celles des hydroxydes cuivrique et de cadmium et est bien plus faible que la chaleur de formation correspondant aux hydroxydes comme lui non réductibles.

Voici les observations faites au cours d'électrolyses de quelques sels métalliques.

ARGENT

L'électrolyse du NO_3Ag a déjà été décrite dans la première partie de ce travail.

Je rappellerai que la précipitation d'oxyde brun Ag_2O caractérisé est suivie très rapidement par l'apparition d'arborescences métalliques.

CUIVRE

Par électrolyse de sulfate de cuivre on assiste à l'apparition rapide d'un précipité bleu vert mélangé d'arborescences noires, soit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ avec Cu métallique. Dans tout le compartiment cathodique existe une suspension brune qui, recueillie, laisse déposer un précipité brun soluble dans l'acide acétique et qui est l'oxyde anhydre réduit.

CADMIUM

Le sel électrolysé était le sulfate de cadmium. Presque aussitôt après le commencement du passage du courant, il se formait sur la cathode un dépôt blanc bleuâtre d'aspect gélatineux et retenant beaucoup d'hydrogène, d'hydroxyde de cadmium, puis après 1 heure d'électrolyse, il apparaissait autour de ce premier amas des filaments noirs de cadmium métallique. Nous n'avons jamais obtenu que ce mélange.

PLOMB

Par électrolyse du nitrate de plomb, on observe l'apparition d'un trouble blanc dans le compartiment cathodique suivi d'un dépôt très noir de plomb métallique sur la cathode même et ceci très rapidement (environ 1 heure).

FER

Pour le sulfate ferrique, on obtient le précipité rouille d'hydroxyde avec le dépôt noir de fer. On arrive d'ailleurs au même résultat si l'on part du sulfate ferreux.

ZINC

L'hydroxyde de zinc obtenu par électrolyse du sulfate se trouve mélangé de zinc métallique.

Nous avons essayé de réaliser un dispositif pour éviter la réduction de l'hydroxyde.

La cathode était entourée d'un tube de verre dont la partie inférieure était fermée par une membrane semi-perméable. La partie liquide contenue dans ce tube et donc, entourant la cathode, était de l'eau distillée.

Après 60 heures environ d'électrolyse il apparaissait sous la membrane un précipité blanc peu abondant d'hydroxyde de zinc seul. Celui-ci, en effet, n'ayant pas eu contact avec la cathode où se dégage l'hydrogène atomique, n'a pas été réduit.

Des difficultés matérielles inhérentes à la membrane ont accompagné cet essai : l'eau ne reste pas autour de la membrane mais tra-

verse la paroi semi-perméable ; cette membrane est en outre très résistante et le courant passe avec une intensité très faible ; nous n'avons pu recueillir qu'une toute petite quantité d'hydroxyde impossible à étudier.

MERCURE

Par électrolyse de nitrate mercurique on obtient, presque aussitôt après le commencement de passage du courant, des gouttes de mercure qui naissent à la cathode et tombent en se rassemblant au fond du tube. Il est impossible d'apercevoir une formation préalable d'oxyde.

IV. — CONCLUSION

L'ensemble des résultats que nous venons d'exposer conduit à des conclusions qui se grouperont dans l'ordre suivant :

1^o description et mise au point d'un nouveau mode de préparation d'hydroxydes purs ;

2^o exposé des résultats obtenus au cours de l'étude thermique des hydroxydes préparés et éventuellement des transformations d'oxydes anhydres ;

3^o considérations d'ordre électrolytique portant en particulier sur la non-généralité du procédé et permettant un classement des métaux étudiés.

1^o Grâce à un appareillage simple, l'électrolyse de sels purs, dans les conditions particulières décrites, conduit à la précipitation d'hydroxydes purs.

La préparation est lente mais s'effectue avec un minimum de manipulations et de surveillance ; en outre, le produit obtenu, n'ayant eu contact qu'avec de l'eau pure, se présente vierge de tout réactif.

Il est intéressant de rappeler que nous avons pu obtenir, à froid, au sein de l'eau pure des produits sous forme cristalline qui ne peuvent l'être que dans d'autres conditions ou après des traitements souvent compliqués.

2^o La déshydratation jusqu'au stade de l'oxyde anhydre a été précisée pour chaque hydroxyde, en particulier par analyse thermogravimétrique. Nous avons essayé de caractériser éventuellement les composés intermédiaires.

Les hydroxydes de : aluminium, glucinium, magnésium, nickel ont été obtenus à l'état cristallisé.

L'alumine a été recueillie d'une part à la cathode (électrolyse de nitrate d'aluminium), d'autre part à l'anode (électrolyse d'aluminate de sodium). Elle présente une cristallisation analogue à celle de la gibbsite naturelle et a la même courbe de déshydratation.

Celle ci est continue sans qu'il soit possible de déceler l'apparition de l'hydrate intermédiaire $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Les hydroxydes de *magnésium* et de *nickel* se déshydratent de façon continue à température un peu plus basse dans le vide que dans l'air.

La *glucine* préparée a été comparée à des glucines préparées suivant d'autres procédés, elle est analogue à la glucine normale $\text{Gl}(\text{OH})_2$; par chauffage à températures croissantes, la glucine gélatineuse β ne cristallise pas mais se déshydrate et présente des raies de GlO anhydre.

L'électrolyse de sel d'uranium produit l'oxyde hydraté $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

C'est le produit séché à 400° pour obtenir UO_3 anhydre qui a servi de point de départ à l'étude de la *décomposition de UO_3 amorphe*.

Elle se fait en deux temps :

1 $^\circ$ 520° : on obtient un composé intermédiaire cristallisé qui a été reconnu comme une *solution solide* de composition $\text{UO}_{2,97}$, entre UO_3 et U_3O_8 .

2 $^\circ$ 615° : on arrive à U_3O_8 cristallisé. Dans certaines conditions, la réaction de décomposition est réversible, c'est-à-dire qu'on peut réoxyder U_3O_8 ; nous avons pu discerner deux structures pour cet oxyde, en corrélation avec la réversibilité.

L'*hydroxyde chromique* est obtenu amorphe et sans composition déterminée.

Au cours de sa déshydratation, il se produit progressivement une oxydation du produit restant en CrO_2 ou *bioxyde de chrome* amorphe qui est stable de 320° à 400° en chauffage rapide et de 245° à 290° en chauffage prolongé. Le bioxyde se décompose brutalement ensuite pour donner Cr_2O_3 cristallisé.

L'*acide tungstique* $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été obtenu à l'anode, il se déshydrate par chauffage de façon continue.

3 $^\circ$ Le principe de notre méthode est une application directe des vues nouvelles de M. Jolibois concernant l'électrolyse des sels.

Nous avons obtenu l'hydroxyde seul dans le cas de métaux ne réagissant pas sur l'eau, ce qui tend à prouver que la formation d'oxyde est bien le phénomène élémentaire de l'électrolyse et non le dépôt de métal.

On peut faire deux groupes de métaux suivant que l'électrolyse de leurs sels fournit ou non le métal avec l'hydroxyde, soit que cet hydroxyde est réductible ou non par l'hydrogène atomique.

a) *Hydroxydes seuls*. — Aluminium, magnésium, glucinium, nickel, chrome, zirconium, thorium, uranium ainsi que les alcalins à l'état de solution :

Potassium, rubidium.

b) *Hydroxydes et dépôt métallique*. — Argent, cadmium, cuivre, fer, plomb, zinc.

Le mercure ne fournit qu'un dépôt de métal.

BIBLIOGRAPHIE

1. TROMBE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1943 [5], **10**, 127.
 2. LERNY. — *Z. anorg. Chem.*, 1896, 439.
 3. DULLO. — *Bull. Soc. Chim.*, 1886 [27], **5**, 78.
 4. ELBS. — *Z. angew. Chem.*, 1903, **17**, 291.
 5. LORENZ. — *Z. anorg. Chem.*, 1896, **12**, 436.
 6. STREET. — *D. R. P.*, 109 824, 1900.
 7. JOLIBOIS et BERGÈS. — *C. R.*, 1947, **224**, 318.
 8. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1935, **200**, 1469.
 9. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1942, **215**, 319.
 10. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1941, **212**, 981.
 11. JOLIBOIS et NICOL. — *C. R.*, 1946, **223**, 225.
 12. DE BÉCO. — *Thèse Paris*, 1939.
 13. CLÉRIN. — *Thèse Paris*, 1945.
 14. NICOL. — *Thèse Paris*, 1947.
 15. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1936, **199**, 706.
 16. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1941, **212**, 858.
 17. FOURETIER. — *C. R.*, 1934, **198**, 1689.
 18. WÖHLER. — *Liebigs Ann.*, 1859, **113**, 249.
 19. SCHLOESING. — *Traité anal. Grandeau*, Paris, 1877.
 20. FRICKE. — *Zeit. f. anorg. Chem.*, 1927, **166**, 244.
 21. FRICKE. — *Zeit. f. anorg. Chem.*, 1928, **175**, 249.
 22. MILLIGAN. — *J. of Phys. Chem.*, 1940, 1981.
 23. WEISER, MILLIGAN, PURCELL. — *Industr. Engng. Chem.*, 1940, **32**, 1487.
 24. TRAVERS et CLAUSE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947 [5], **14**, 207 et 209.
 25. MICHAUD. — *Cah. Phys.*, 1943, nos 14-72.
 26. HUTTIG. — *Z. f. anorg. Chemie*, 1928, **171**, 323.
 27. NICOLAEV. — *Zh. prikl. Khim.*, 1947, **20**, no 3, 187.
 28. WERREN. — *Am. J. Sci.*, 1854 [2], **18**, 414.
 29. VAN BEMMELEN. — *Z. anorg. Chem.*, 1890, **18**, 126.
 30. BOULLÉ et DOMINÉ-BERGÈS. — *C. R.*, 1948, **227**, 1365 et 1949, **228**, 72.
 31. BILTZ et MULLER. — *Zeit. f. anorg. Chemie*, 1927, **163**, 257.
 32. LEBEAU. — *C. R.*, 1922, **174**, 388.
 33. JOLIBOIS et BOSSUET. — 1922, **174**, 386.
 34. FRÉMY. — *Ann. Chim. Phys.*, 1848 [3], **23**, 388.
 35. LEFORT. — *C. R.*, 1850, **30**, 416.
 36. RECOURA. — *C. R.*, 1895, **120**, 1335.
 37. IPATIEV et MUROMZEW. — *D. Ch. G.*, 1927, **60**, 1980.
 38. SIMON, FISCHER et SCHMIDT. — *Zeit. f. anorg. Chem.*, 1929, **185**, 107.
 39. MANCHOT et KRAUS. — *Ber.*, 1906, **3**, 3512.
 40. L. WÖHLER et P. WÖHLER. — *Z. f. Phys. Chem.*, 1908, **62**, 440.
 41. BLANC et CHAUDRON. — *C. R.*, 1926, **182**, 386.
 42. MOISSAN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1880 [2], **34**, 70.
 43. BUCHHOLZ. — *Z. f. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 225.
-

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER. — *Introduction.*

	Pages
A. — Le problème des oxydes purs	1
B. — Principe de la méthode employée.	3

CHAPITRE II. — *Préparation des produits purs.*

A. — Appareillage de l'électrolyse	8
B. — Expérience type	11
C. — Traitement préliminaire des produits recueillis . . .	12
D. — Expériences quantitatives	13

CHAPITRE III. — *Etude des produits d'électrolyse.*

A. — Méthodes utilisées	15
B. — Résultats	18
Aluminium.	19
Magnésium.	22
Glucinium	24
Nickel	27
Uranium	29
Chrome	36
Tungstène	40
Cas des dépôts métalliques	42

CHAPITRE IV. — *Conclusion.*

BIBLIOGRAPHIE	46
-------------------------	----

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Surstructures dans les alliages.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 13 mai 1949.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
A. CHATELET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH.

